

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 914.226

N° 1.345.178

Classification internationale :

C 09 c

Production d'oxydes métalliques par oxydation de leurs chlorures.

Société dite : LAPORTE TITANIUM LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 2 novembre 1962, à 15^h 38^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 28 octobre 1963.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 49 de 1963.)

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 3 novembre 1961, sous le n° 39.536/1961, au nom de la demanderesse.)

La présente invention a trait à la fabrication d'oxydes de titane, zirconium, fer, aluminium et silicium par oxydation des chlorures de ces éléments.

On a proposé antérieurement de fabriquer l'oxyde de titane (TiO_2) en faisant réagir le tétrachlorure de titane avec l'oxygène en phase vapeur, mais cette méthode a présenté des difficultés, car au moins une partie de l'oxyde de titane tend à se produire sous la forme d'un dépôt sur des surfaces du réacteur qui se trouvent en contact avec le mélange réactionnel à chaud et /ou l'oxyde de titane à haute température produit par la réaction.

Ce dépôt sur les surfaces de l'oxyde de titane présente des inconvénients sérieux pour plusieurs raisons.

D'une part, l'oxyde de titane ainsi déposé ne se trouve pas sous forme pigmentaire finement pulvérisée et lorsque — ce qui est généralement le cas — on désire obtenir de l'oxyde de titane pigmentaire, la formation du dépôt d'oxyde de titane non-pigmentaire diminue l'efficacité de l'ensemble du procédé.

D'autre part, l'accumulation de dépôts d'oxyde de titane peut entraîner de fréquentes interruptions de l'opération, en vue d'éliminer le matériau déposé avant qu'il ne se produise des obturations. Le risque d'obturation est particulièrement grand lorsqu'il y a accumulation de dépôts d'oxyde de titane au voisinage de l'un des tubes d'entrée des gaz, par lesquels les produits initiaux sont introduits dans la chambre.

Troisièmement, si le mur de la chambre de réaction est constitué d'un matériau réfractaire tel que la silice, même une couche mince de dépôt d'oxyde de titane peut provoquer des fêlures dans la paroi de la chambre de réaction en raison des différences de contraction quand on laisse refroidir le réacteur. Les mêmes considérations valent pour les essais de fabrication par un procédé analogue des autres oxydes cités ci-dessus.

On peut diviser les techniques antérieurement

proposées pour la production d'oxyde de titane pigmentaire par l'oxydation en phase vapeur du tétrachlorure de titane en deux types de procédés très nettement différents.

Dans les procédés du premier type, qui sont couramment désignés sous le nom de « procédés burner-type », les gaz devant participer à la réaction sont introduits dans une chambre à réaction vide et l'on prend de façon répétée des mesures en vue d'assurer, dans la mesure du possible, que la réaction a lieu dans une zone éloignée des surfaces du réacteur et que l'oxyde de titane produit n'entre pas en contact avec les parois chaudes du réacteur.

Dans les procédés du second type, qui ont été mis au point plus récemment, on effectue la réaction dans un lit fluidisé de particules réfractaires. En raison probablement de l'action de « balayage » des particules constituant le lit fluidisé, le dépôt d'oxyde de titane sur les parois du réacteur présente un problème moins grave que dans les cas des procédés « burner-type », mais si (comme cela est parfois souhaitable) le tétrachlorure de titane est préchauffé, il peut se produire un dépôt important autour de son ou ses orifices d'amenée.

La présente invention concerne un procédé de fabrication des oxydes de titane, de zirconium, de fer, d'aluminium et de silicium en faisant réagir un chlorure de l'élément avec un gaz oxydant en phase vapeur, procédé comprenant un préchauffage du chlorure et du gaz oxydant suffisant pour que si le chlorure et le gaz oxydant devaient être mélangés sans qu'aucune réaction n'ait lieu, la température du mélange résultant serait au moins de 700 °C, l'introduction du chlorure préchauffé à l'état gazeux et du gaz oxydant préchauffé dans une chambre à réaction par des entrées différentes de façon à produire un flux turbulent de mélange intime des gaz dans lequel l'oxyde est produit sous forme finement pulvérisée, l'introduction dans la chambre de réaction d'un matériau réfractaire inerte parti-

culaire, de telle manière que ce matériau frappe la surface du réacteur ou les portions de celui-ci qui sont au voisinage immédiat des orifices d'amenée des gaz et peuvent être en contact avec les deux agents réactifs, pour supprimer ou réduire de façon sensible la formation d'un dépôt de l'oxyde produit sur la ou les dites surfaces, avec élimination d'au moins la plus grande partie du dit matériau particulaire de la chambre de réaction en suspension dans le courant gazeux turbulent, et une séparation ultérieure du dit matériau particulaire de l'oxyde produit.

Dans une forme particulièrement importante du procédé en question, le produit final est l'oxyde de titane pigmentaire et le chlorure est le tétrachlorure de titane.

Le procédé peut être utilisé avec un réacteur des types à lit fluidisé ou à brûler (burner).

On n'a pas pu entièrement expliquer la cause pour laquelle l'application du matériau réfractaire inerte particulaire sur les surfaces en question entraîne une réduction importante du dépôt de l'oxyde produit sur ces surfaces; dans le cas de l'oxyde de titane en particulier la couche d'oxyde de titane déposé est plus dure que la silice et néanmoins l'introduction de matériau inerte particulaire, effectuée de façon à ne pas provoquer une érosion appréciable des parois d'une chambre à réaction ou d'un tube d'entrée de gaz faites de silice suffit à obtenir une réduction notable du dépôt d'oxyde de titane sur les parois.

Lorsque l'on utilise un réacteur à lit fluidisé, la fluidisation elle-même produit des conditions de turbulence suffisantes pour assurer un mélange satisfaisant des produits réactifs, mais lorsque l'on utilise un réacteur du type à brûleur, il est capital que la vitesse d'écoulement du mélange gazeux dans la zone d'oxydation corresponde à un nombre de Reynold d'au moins 10 000 et de préférence d'au moins 20 000. Lorsque l'on introduit dans un réacteur à brûleur les produits réactifs (de la manière qui sera décrite plus bas) par des entrées parallèles (en particulier des entrées parallèles non-coaxiales), la vitesse d'écoulement du mélange gazeux à l'intérieur de la zone d'oxydation doit de préférence correspondre à un nombre de Reynold d'au moins 50 000.

Le matériau réfractaire inerte particulaire doit être un solide dur qui ne soit pas sensiblement attaqué par le chlore dans les conditions présentées lors de la réaction, entre autres la température élevée. Ce matériau peut être par exemple des particules de zircone ou d'alumine, ou des particules d'oxyde de titane tirées d'un lit fluidisé de particules d'oxyde de titane utilisé dans un procédé de fabrication d'oxyde de titane par l'oxydation en phase gazeuse, dans le lit du tétrachlorure de titane. Il est avantageux d'utiliser comme matériau le sable

de silice. On peut également utiliser comme matériau un mélange de plusieurs de ces matériaux ou éventuellement d'autres produits. Pratiquement toutes les particules doivent présenter un diamètre d'au moins 180 μ . La limite supérieure pratique des dimensions des particules est déterminée d'une façon générale par le fait que le matériau réfractaire particulaire doit être entraîné hors de la chambre à réaction par le courant gazeux. Il est préférable que la quasi-totalité des particules présente des diamètres compris entre 500 et 2 000 μ .

Le débit optimum d'introduction de la matière particulaire inerte dépend du type et des dimensions du réacteur et peut être modifié au cours du processus. S'il est élevé, la quantité de matériau à séparer de l'oxyde produit est d'autant plus élevée et, lorsque (ainsi qu'il est décrit ci-dessous) on introduit dans la chambre de réaction le matériau froid porté dans un courant gazeux, il peut se produire un refroidissement des produits réactifs, d'où une réaction incomplète.

Le matériau réfractaire inerte particulaire doit être introduit dans la chambre de réaction à une vitesse d'au moins 23 mètres par seconde, et de préférence d'au moins 30 mètres par seconde. La limite supérieure de la vitesse d'introduction du matériau réfractaire inerte particulaire est déterminée par le fait que celle-ci ne soit pas assez élevée pour provoquer une usure excessive de la ou les surfaces du réacteur. D'une façon générale, la vitesse d'introduction du matériau réfractaire particulaire ne devrait pas dépasser environ 90-120 mètres par seconde.

On a avantage à introduire le matériau réfractaire inerte particulaire dans la chambre de réaction à une température nettement inférieure à celle à laquelle le gaz oxydant et le chlorure préchauffés sont introduits dans la chambre de réaction. Il y a deux raisons à cela. D'une part, en particulier quand la ou les surfaces en question du réacteur ne sont pas elles-mêmes refroidies indirectement au moyen d'un fluide refroidissant, lequel n'entre pas en contact avec les produits réactifs (ainsi qu'il est décrit plus loin), la formation d'un dépôt d'oxyde sur cette ou ces surfaces risque de ne pas être réduite ou éliminée avec la même efficacité à moins que le matériau réfractaire particulaire ne se trouve, immédiatement avant son contact avec la ou les dites surfaces, à une température nettement inférieure aux températures auxquelles les produits réactifs préchauffés sont introduits dans la chambre de réaction. D'autre part, si le matériau réfractaire particulaire atteint une température trop élevée (plus d'environ 900 °C lorsque le produit de la réaction est l'oxyde de titane) avant de quitter la chambre de réaction, l'oxyde produit peut se déposer en quantité exagérée sur le matériau réfractaire particulaire. Par ailleurs, il importe que l'introduction

du matériau réfractaire particulaire n'entraîne pas un refroidissement fâcheux des produits réactifs. Aussi, lorsque le matériau réfractaire particulaire provient d'un recyclage après séparation de l'oxyde produit, il peut arriver (en particulier si le rendement de la réaction est nettement inférieur à 100 %) que du chlorure n'ayant pas participé à la réaction soit adsorbé sur le matériau; dans ce cas, le matériau ne doit pas être refroidi en dessous du point de rosée du chlorure (par exemple, il ne faut laisser refroidir le matériau en-dessous d'une température d'environ 150 °C lorsque le chlorure est le tétrachlorure de titane, dont le point de rosée à la pression atmosphérique est de 136 °C) avant sa réintroduction dans la chambre de réaction.

On peut introduire le matériau réfractaire particulaire dans la chambre de réaction en suspension dans l'un ou les deux des produits réactifs préchauffés, et/ou en suspension dans un gaz barrière inerte, lequel (ainsi qu'il est décrit plus loin) peut être introduit dans la chambre de réaction. On peut également introduire au moins une partie (et de préférence la totalité) du matériau réfractaire particulaire dans la chambre de réaction en suspension dans un ou des courants de gaz vecteur par des entrées séparées de celles utilisées pour les produits réactifs préchauffés; il est préférable de diriger le courant gazeux de telle façon que le matériau réfractaire particulaire frappe directement la ou les surfaces du réacteur qui sont immédiatement voisines des orifices d'entrée des gaz et avec lesquelles les deux produits réactifs peuvent entrer en contact.

Lorsque le matériau réfractaire particulaire est introduit dans la chambre de réaction sous forme de suspension dans l'un ou les deux des produits réactifs préchauffés, il est généralement préférable d'introduire le matériau en suspension dans le gaz oxydant préchauffé. Il faut prévoir un système d'étanchéisation empêchant les gaz de pénétrer dans le système d'approvisionnement en matériau réfractaire particulaire, et il est plus facile de l'obtenir pour le gaz oxydant préchauffé que pour le chlorure préchauffé, lequel est corrosif. Des considérations du même ordre peuvent s'élever lorsque le matériau réfractaire est introduit dans un courant de gaz barrière constitué de chlore, et aussi (ainsi qu'il sera décrit plus loin) les orifices d'entrée du gaz barrière sont généralement de dimensions beaucoup plus réduites que celles des entrées des produits réactifs. Lorsque le matériau réfractaire particulaire est introduit dans la chambre de réaction en suspension dans l'un ou les deux des produits réactifs préchauffés, il est préférable de l'incorporer avec le ou les produits réactifs en un ou des points suffisamment proches des orifices d'introduction des produits réactifs pour que le matériau réfractaire particulaire pénètre dans la chambre de réaction à une température nettement inférieure à celle aux-

quelles y pénètrent les produits réactifs préchauffés. Par comparaison avec l'emploi d'un gaz vecteur, l'introduction du matériau réfractaire particulaire en suspension dans l'un ou les deux des produits réactifs préchauffés et/ou dans un gaz barrière présente plusieurs avantages. Elle évite d'abord l'introduction d'un composé gazeux supplémentaire qui risque de refroidir fâcheusement les produits réactifs, qui ralentit la réaction et absorbe une partie de la chaleur de réaction et qui, lorsque le gaz vecteur n'est pas du chlore, dilue le chlore produit par la réaction, le rendant ainsi plus difficile à récupérer et moins apte à être recyclé dans un appareil à chlorer. Par ailleurs, elle permet d'éviter l'addition de tubes d'entrée et de systèmes d'approvisionnement associés pour le gaz vecteur, ce qui permet de simplifier la construction du réacteur. En outre, elle permet l'introduction du matériau réfractaire particulaire lorsqu'il n'y a pas suffisamment de place pour installer un orifice d'entrée pour le gaz vecteur (lequel doit normalement présenter un diamètre interne d'au moins 6,35 mm). D'une façon générale, ces considérations sont de plus grande importance pour les réacteurs de faibles dimensions.

Lorsque l'on introduit le matériau réfractaire particulaire dans la chambre de réaction en suspension dans un gaz vecteur, ce gaz peut être un gaz inerte (en ce sens qu'il s'agit d'un gaz inerte vis-à-vis des produits réactifs dans les conditions où s'opère la réaction), par exemple le chlore ou l'azote, ou (sauf lorsque l'orifice d'entrée du gaz vecteur est placé à l'intérieur de l'orifice d'entrée du chlorure) à un gaz oxydant — l'air présente des avantages — qui n'a pas été préchauffé comme il est spécifié ici. Par comparaison avec l'introduction du matériau réfractaire particulaire en suspension dans l'un ou les deux des produits réactifs préchauffés et/ou dans un gaz barrière, l'emploi d'un gaz vecteur présente plusieurs avantages. D'une part il est possible de diriger le ou les courants du vecteur gazeux de telle sorte que pratiquement tout le matériau réfractaire particulaire frappe directement sur la ou les surfaces du réacteur qui sont immédiatement voisines des orifices d'entrée des gaz et avec lesquelles les deux produits réactifs peuvent entrer en contact. Dans ces conditions, la quasi-totalité du matériau réfractaire particulaire est effectivement employée et il est possible de réaliser une protection adéquate de la ou les dites surfaces avec une quantité plus faible de matériau réfractaire particulaire, ce qui a pour conséquence de diminuer la perte d'oxyde produit par dépôt sur le matériau réfractaire particulaire et de faciliter la séparation de l'oxyde et du matériau réfractaire particulaire. D'autre part, il permet l'introduction du matériau réfractaire particulaire dans la chambre de réaction à une température considérablement plus basse

que celles auxquelles y sont introduits les produits réactifs préchauffés. Le gaz vecteur peut ainsi être introduit dans la chambre de réaction à une température ne dépassant pas 150 °C. Pour réduire au minimum les inconvénients découlant de l'introduction dans la chambre de réaction d'un gaz vecteur relativement froid, il faut que la concentration du matériau réfractaire particulaire dans le vecteur gazeux soit élevée, disons par exemple d'environ 3,5 kg de matériau par m³ du vecteur gazeux.

Les avantages qu'apporte l'emploi d'un vecteur gazeux sont généralement plus importants dans le cas des réacteurs de grandes dimensions et dans les réacteurs dans lesquels la surface interne de la paroi n'est pas refroidie indirectement au moyen d'un fluide refroidissant (ainsi qu'il est décrit plus loin).

Lorsque le matériau réfractaire particulaire est introduit dans la chambre de réaction en suspension dans un vecteur gazeux, le gaz porteur peut être introduit de différentes façons en fonction de la structure et du type du réacteur.

Dans le cas d'un réacteur à lit fluidisé dans lequel on introduit le chlorure dans le lit fluidisé par une ou plusieurs amenées de gaz se terminant par des orifices d'entrée de niveau avec la surface interne des parois latérales du réacteur, il est possible d'introduire un courant du vecteur gazeux contenant le matériau réfractaire particulaire en suspension dans cette ou ces amenées de gaz à faible distance de l'orifice d'entrée, en arrangeant la forme et/ou la direction du courant de telle sorte qu'il frappe la paroi du tube d'amenée sur la totalité de sa portion terminale. On peut, par exemple introduire le ou les courants du vecteur gazeux à travers une buse installée coaxialement à l'intérieur d'un conduit d'amenée du chlorure et à une distance de l'orifice du conduit d'amenée telle que le matériau réfractaire particulaire en suspension sortant de la buse et projeté suivant un cône drappe directement la paroi de la portion terminale. On peut également introduire le ou les courants de vecteur gazeux dans un conduit d'amenée de chlorure dans une direction tangentielle ou faisant un angle droit avec l'axe du conduit, ou encore dirigé de telle façon que le courant présente une composante de mouvement dans la direction d'écoulement du chlorure le long du conduit.

Dans le cas d'un réacteur du type à brûleur, dans lequel la chambre de réaction est généralement cylindrique, on introduit l'un des produits réactifs (de préférence le chlorure) dans la chambre de réaction à travers un ou plusieurs orifices d'entrée situés sur la paroi latérale de la chambre de réaction et l'on introduit l'autre produit réactif (de préférence le gaz oxydant) dans la chambre de réaction en un point situé en amont du ou desdits orifices d'entrée; le vecteur gazeux contenant le matériau réfractaire particulaire en suspension peut être introduit dans

la chambre de réaction par une buse installée coaxialement à l'intérieur de celle-ci et en amont de la ou des entrées placées sur les parois latérales de la chambre de telle sorte que le jet conique de matériau réfractaire particulaire en suspension sortant de la buse frappe directement les surfaces du réacteur voisines de la ou des entrées placées sur les parois latérales du réacteur.

Dans le cas d'un réacteur du type à brûleur, dans lequel le chlorure et le gaz oxydant sont introduits par des tubes d'amenée coaxiaux, on peut introduire le vecteur gazeux contenant le matériau réfractaire particulaire par un orifice placé à l'intérieur du conduit d'amenée interne de façon à projeter un jet conique de matériau réfractaire particulaire en suspension sur la surface intérieure de la portion terminale du conduit d'amenée interne. On peut également introduire le gaz vecteur à travers un orifice annulaire entourant un orifice d'amenée de chlorure ou de gaz oxydant, disposé de façon à diriger un courant convergent de particules en suspension sur les surfaces du réacteur au voisinage immédiat dudit orifice d'amenée du chlorure ou de gaz oxydant. On peut d'autre part combiner ces deux dispositions de telle sorte que le matériau réfractaire particulaire frappe directement à la fois les surfaces intérieure et extérieure de la portion terminale d'un tube d'amenée de produit réactif. Lorsque le conduit d'amenée du chlorure le plus central de deux ou plus conduits coaxiaux, on peut diriger un jet conique de matériau particulaire en suspension de façon à ce qu'il frappe directement la surface interne de la portion terminale du tube d'amenée du chlorure à partir d'une buse installée axialement pour le vecteur gazeux et, en même temps on peut faire frapper la surface extérieure de la portion terminale du tube d'amenée du chlorure par le matériau réfractaire particulaire en mettant en suspension une partie de ce matériau dans le gaz oxydant préchauffé et en introduisant le gaz oxydant dans la chambre de réaction par un conduit d'amenée annulaire entourant le conduit d'entrée du chlorure. Un grand nombre d'autres variations sont également possibles. On peut par exemple remplacer la buse éjectant le vecteur gazeux donnant un jet conique de matériau réfractaire particulaire en suspension par un conduit d'amenée disposé tangentiellement, qui donne au courant du matériau un mouvement hélicoïdal.

Dans le cas d'un réacteur du type à brûleur dans lequel le chlorure et le gaz oxydant sont introduits par des tubes d'amenée dont les axes sont parallèles, mais qui sont situés côte à côte et non l'un à l'intérieur de l'autre, on peut introduire le vecteur gazeux par un ou plusieurs tubes d'amenée dont les axes sont parallèles à ceux des tubes d'amenée des produits réactifs et situés en amont de ceux-ci. Si on le désire, on peut compléter ce dispositif en intro-

duisant en plus du matériau réfractaire particulière en suspension dans le gaz oxydant préchauffé.

Lorsque la conception et les dimensions du réacteur le permettent, on peut remplacer ou compléter chacun des dispositifs décrits ci-dessus destinés à l'introduction du matériau réfractaire particulière par des buses mobiles pour le vecteur gazeux contenant en suspension le matériau réfractaire particulière. On peut ainsi remplacer une buse fixe donnant un jet conique de matériau réfractaire particulière en suspension par une buse donnant un jet de matériau réfractaire particulière en suspension, buse à laquelle on donne un mouvement continu de rotation selon un axe incliné à angle aigu (égal par exemple au demi-angle formé par le jet conique) par rapport à l'axe du courant sensiblement cylindrique du matériau réfractaire particulière en suspension. On peut également disposer ces buses orifices de façon intermittente pour compléter les orifices d'entrée permanents du vecteur gazeux; on les dispose de telle façon que l'on puisse les mouvoir pour diriger le matériau réfractaire particulière vers un point choisi par l'opérateur. On peut ainsi diriger un courant supplémentaire de matériau réfractaire particulière sur les points et au moment où l'observation ou l'expérience indiquent que cette application est nécessaire ou souhaitable.

Il est avantageux de refroidir indirectement au moyen d'un liquide réfrigérant les surfaces du réacteur qui peuvent se trouver en contact avec le mélange des produits réactifs et/ou de l'oxyde produit chaud. On peut également refroidir indirectement au moyen d'un liquide réfrigérant la ou les surfaces du réacteur voisines des entrées du chlorure et/ou du gaz oxydant, par exemple, comme il est décrit dans le brevet anglais n° 764.082 du 4 août 1953.

L'utilité du refroidissement des surfaces du réacteur tient à plusieurs raisons. D'une part, le fait même de refroidir les surfaces tend à éviter le dépôt sur celles-ci de l'oxyde produit. Par ailleurs, la partie de l'oxyde qui peut se déposer sur les parois du réacteur refroidies tend à se présenter sous une forme moins dure que lorsque le dépôt se forme sur des surfaces de réacteur non refroidies; il est donc plus facile d'éliminer ce dépôt d'oxyde au moyen du matériau réfractaire particulière, même à des points quelque peu en aval de la région où le matériau réfractaire particulière est introduit dans la chambre de réaction. En outre, étant donné que le mécanisme de transfert principal tendant à élever la température du matériau réfractaire particulière dans la méthode du type brûleur est la conduction à partir des parois du réacteur lors des collisions des particules avec celles-ci, le refroidissement de ces parois tend à réduire la température maximum atteinte par le matériau réfractaire particulière.

Ainsi qu'il est expliqué ci-dessus, on a intérêt à ce que ce matériau n'atteigne pas une température trop élevée car sinon le taux de dépôt de l'oxyde sur les particules réfractaires peut devenir excessivement élevé. En quatrième lieu, le refroidissement des parois du réacteur permet qu'au moins une partie de celui-ci soit constituée de métal, plutôt que d'un matériau réfractaire non métallique tel que la silice, ce qui, ainsi qu'il sera expliqué plus loin, est parfois avantageux.

L'emploi de métal au lieu d'un matériau réfractaire non métallique pour une partie ou la totalité de la structure du réacteur, exige un refroidissement très poussé qui est en rapport avec la nature du métal employé dans chaque cas. Dans le cas du nickel, par exemple, la température de la surface du réacteur doit être abaissée en dessous de 325 °C. La température minimum à laquelle on peut refroidir les parois du réacteur est déterminée (dans le cas des réacteurs de grandes dimensions où il n'y a pas à craindre un refroidissement brusque prématuré des produits réactifs) par le point de rosée du chlorure. Ainsi, par exemple, lorsque le chlorure est du tétrachlorure de titane, les surfaces du réacteur ne doivent pas être refroidies à une température inférieure à 140 °C. D'autre part, on constate que lorsque la paroi du réacteur refroidie est constituée d'un matériau réfractaire non métallique, même un degré relativement faible de refroidissement est avantageux, en particulier pour les portions de la surface qui se trouvent à une grande distance en aval des orifices d'amenée des produits réactifs et lorsque la proportion de gaz oxydant dépasse celle nécessaire pour réagir de façon stœchiométrique avec le chlorure. Par exemple si la température de réaction est comprise dans le domaine s'étendant de 1 000 °C à 1 300 °C, on a intérêt à refroidir les parois du réacteur à une température inférieure à 900 °C; on a avantage à descendre en dessous de 800 °C et il est préférable de ne pas dépasser 650 °C. Le fluide refroidissant peut être de l'eau, liquide ou vaporisée, une huile minérale, un sel métallique fondu ou un mélange de sels métalliques fondus par exemple, un mélange comportant en poids 40 % de nitrite de sodium, 7 % de nitrate de sodium et 53 % de nitrate de potassium, présentant un point de fusion de 141,2 °C), ceci selon la nature du matériau dont le réacteur ou la partie du réacteur à refroidir est constitué. Lorsque le matériau en question est un métal, on peut d'une façon générale utiliser n'importe lequel de ces refroidissants, mais, lorsque le matériau en question est un matériau réfractaire non métallique, on ne peut d'une façon générale utiliser que certains sels métalliques fondus ou certains mélanges de sels métalliques à l'état de fusion.

Quoique, pour les raisons indiquées ci-dessus,

il soit souhaitable de refroidir les parois du réacteur en contact avec les produits réactionnels et avec l'oxyde chaud produit par la réaction, il faut prendre soin dans le cas du processus du type à brûleur, de ne pas refroidir le mélange des réactifs en dessous de la température réactionnelle minimum admissible et de ne pas refroidir brusquement et prématurément les produits de la réaction. Le degré de refroidissement que l'on peut employer est donc lié au diamètre du réacteur; de plus grands diamètres permettent un refroidissement plus intense, et il est par suite avantageux d'utiliser un réacteur présentant un diamètre intérieur suffisamment grand (on a intérêt à ce que qu'il soit d'au moins 10 cm et il est préférable qu'il soit d'au moins 15 cm) pour permettre un refroidissement indirect des surfaces du réacteur.

Lorsque le procédé est réalisé en utilisant un lit fluidisé, il faut que le refroidissement n'abaisse pas la température du lit fluidisé en dessous de la température réactionnelle minimum admissible. Lorsque l'on effectue l'oxydation du tétrachlorure de titane en le faisant réagir avec un gaz oxydant dans un lit fluidisé, sans préchauffage du tétrachlorure de titane, on constate généralement que, avec un réacteur bien isolé thermiquement, il y a un équilibre approximatif entre la perte de chaleur à partir du réacteur et la chaleur dégagée par la réaction lorsque le diamètre interne du réacteur est d'environ 38 cm. Ainsi, lorsque l'on effectue la réaction dans un réacteur ayant ce diamètre, en utilisant du tétrachlorure de titane préchauffé à une température de 800 °C, il est possible de refroidir dans une certaine mesure les surfaces du réacteur. On a cependant intérêt à utiliser un réacteur de plus grand diamètre et/ou à apporter de la chaleur en faisant brûler un gaz combustible, par exemple de l'oxyde de carbone, au sein du lit fluidisé. Il faut cependant prendre des précautions particulières pour éviter que la combustion du gaz n'entraîne pas le dépôt d'oxyde de titane sur les parois du réacteur autour du ou des conduits d'amenée du gaz. C'est ainsi que, lorsque l'on introduit dans le lit le gaz oxydant dans une proportion supérieure à celle nécessaire pour réagir avec le tétrahalogénure de titane et que l'on introduit dans le lit fluidisé de l'oxyde de carbone pour qu'il réagisse avec le gaz oxydant en excès, on peut réduire la concentration de l'oxyde de carbone dans la région où il est introduit dans le lit en y incorporant un gaz diluant qui peut être l'un ou un mélange de plusieurs des gaz suivants : azote, chlore et anhydride carbonique; les quantités d'oxyde de carbone et de gaz diluant sont telles que la proportion volumétrique de gaz diluant, basée sur le volume total d'oxyde de carbone et de gaz diluant soit comprise dans les limites de 11 à 65 %. On a intérêt à incorporer à l'oxyde de carbone le gaz diluant avant l'introduction de l'oxyde de car-

bone dans le lit fluidisé. Des considérations analogues s'appliquent lorsque le chlorure est le chlorure ferrique ou le tétrachlorure de silicium.

Il est important de choisir correctement les matériaux utilisés pour la construction des parois de la chambre de réaction et des systèmes d'entrée des produits réactifs. Toutes les surfaces du réacteur qui ne sont pas refroidies indirectement par un fluide refroidissant et qui sont exposées au chlorure, au chlore ou à l'oxyde à haute température, doivent être constituées de matériau réfractaire non métallique, par exemple, la silice ou l'alumine. Dans le cas des parois de la chambre de réaction ou bien l'ensemble de ces parois peut être constitué d'un matériau réfractaire non métallique ou bien comporter une enveloppe extérieure faite d'un métal convenable revêtu intérieurement d'une couche de matériau réfractaire non métallique. Parmi les deux matériaux réfractaires non métalliques que nous avons cités, l'alumine présente certains avantages par rapport à la silice pour les portions exposées à de très hautes températures, mais il est plus facile de fabriquer à l'aide de silice des parties présentant des formes compliquées; d'une façon générale, ce dernier matériau est préférable. Si on le désire, on peut utiliser un matériau réfractaire non métallique pour une partie du réacteur et un matériau réfractaire non métallique différent pour une autre partie du réacteur. Les surfaces du réacteur qui sont refroidies indirectement par un fluide réfrigérant peuvent, si le degré de refroidissement est suffisant, être constituées d'un métal convenable résistant à la corrosion, par exemple du nickel ou un alliage de nickel et il est possible en adoptant une forme appropriée d'utiliser une chambre de réaction entièrement constituée de métal, ainsi que les produits d'amenée des produits réactifs. Comme précaution supplémentaire pour éviter ou diminuer le dépôt d'oxyde sur les surfaces du réacteur voisines des entrées des produits réactifs, on peut entourer au moins une entrée de produit réactif et/ou la séparer de l'entrée d'un autre agent réactif ou de la surface interne de la paroi de la chambre de réaction par un conduit d'amenée introduisant dans la chambre de réaction un gaz barrière, inerte vis-à-vis des deux produits réactifs, de préférence le chlore dégagé par la réaction ou de l'azote ou des gaz inertes analogues. On a intérêt à introduire le gaz barrière dans la chambre de réaction à une température d'au moins 150 °C et avec une vitesse, immédiatement avant son introduction dans la chambre de réaction, d'au moins 30 m par seconde (de préférence aux environs de 100 m par seconde). Pour éviter un refroidissement excessif des produits réactifs, en particulier lorsque l'on utilise un réacteur de petites dimensions, il est préférable de préchauffer le gaz barrière à une température allant de 600 °C à 1 000 °C.

Quoique les gaz présents à l'intérieur de la chambre de réaction soient en régime de turbulence le gaz barrière a tendance à empêcher le contact entre l'un et l'autre des produits réactifs tant que le premier de ceux-ci est encore en contact avec l'orifice d'amenée par lequel il est introduit dans le réacteur. Le chlorure peut ainsi, par exemple, être introduit dans un flux du gaz oxydant s'écoulant dans la chambre de réaction (laquelle peut être du type à brûleur ou du type à lit fluidisé) par un tube intérieur, lequel peut se terminer de niveau avec la surface interne de la paroi de la chambre de réaction ou (dans le cas d'un réacteur du type à brûleur) faire saillie à l'intérieur de la chambre de réaction et l'on peut introduire le gaz barrière inerte dans la chambre de réaction par un tube extérieur, coaxial au tube intérieur, et qui se termine sur le même plan que l'extrémité du tube inférieur. Si l'on choisit convenablement les vitesses d'écoulement du gaz barrière et du chlorure, et à condition que l'épaisseur de la paroi du tube intérieur ne soit pas trop grande, le gaz barrière empêche dans une large mesure l'entrée en contact du chlorure avec le gaz oxydant dans une région immédiatement voisine de la surface terminale annulaire du tube intérieur, car l'association chlorure et gaz barrière réduit notamment la concentration du gaz oxydant au niveau de cette surface. Néanmoins, il ne faut pas considérer que l'introduction d'un gaz barrière autour de l'orifice d'entrée de l'un des produits réactifs rende les surfaces du réacteur voisines de cette entrée inaccessible à l'autre produit réactif. L'introduction du gaz barrière ne peut que servir de complément, mais non remplacer l'introduction du matériau réfractaire particulaire.

Lorsqu'on utilise un réacteur du type à brûleur, on peut associer l'introduction d'un gaz barrière avec une grande variété de dispositifs d'introduction des produits réactifs. Lorsque, par exemple, le chlorure et le gaz oxydant préchauffés sont introduits dans la chambre de réaction par deux conduits coaxiaux intérieur et extérieur, on a intérêt à introduire le gaz barrière par un troisième conduit coaxial logé entre les conduits intérieur et extérieur servant à l'amenée des produits réactifs; on peut aussi l'introduire par un tube annulaire entourant le plus extérieur des tubes d'entrée des produits réactifs. Lorsque le gaz oxydant et le chlorure préchauffés sont introduits dans la chambre de réaction par des tubes d'amenée qui ne sont pas situés l'un à l'intérieur de l'autre desdits tubes étant soit parallèles soit formant un angle, on peut introduire le gaz barrière dans la chambre de réaction par des conduits entourant chacun des conduits d'entrée des produits réactifs ou seulement autour d'une ou de plusieurs des entrées de ces produits. Lorsque l'on fait s'écouler le gaz oxydant le long de la chambre de réaction et que l'on introduit le chlorure dans le

courant de gaz oxydant à travers une fente de la paroi de la chambre de réaction, on peut introduire d'abord le chlorure au travers d'une fente externe plus étroite que la fente de la paroi de la chambre de réaction de façon à obtenir un écoulement laminaire du chlorure et le gaz barrière peut être introduit dans la chambre de réaction par la fente intérieure sur chaque côté du flux laminaire de chlorure.

Lorsque l'on utilise un réacteur du type à brûleur, on peut faciliter les déplacements du matériau réfractaire particulaire à travers la chambre de réaction en installant celle-ci avec son axe vertical et en faisant passer à travers celle-ci le courant gazeux de haut en bas. Lorsque l'on utilise un réacteur à lit fluidisé, il faut que les rapports entre les dimensions des particules réfractaires inertes qui frappent la ou les surfaces où se produit la réaction et celles des particules constituant le lit fluidisé, ainsi qu'avec la vitesse du gaz fluidisant, soient telles que les particules réfractaires soient, malgré le freinage produit par les particules constituant le lit fluidisé, entraînées dans leur ensemble dans le courant gazeux quittant le lit.

La présente invention comprend aussi une modification du procédé, selon laquelle la réaction s'effectue dans un lit fluidisé et le matériau réfractaire inerte particulaire reste en place et constitue une partie du lit fluidisé. Il y a avantage à ce que les particules du lit fluidisé et les particules réfractaires inertes soient constituées du même matériau. On peut obtenir les particules d'oxyde ajoutées, soit à partir du lit fluidisé d'un autre procédé d'oxydation des chlorures, soit par prélèvement de particules du lit fluidisé conforme au présent procédé; les particules ainsi prélevées peuvent être broyées avant d'être ajoutées au lit. De cette manière, l'addition de particules d'oxyde, qui a pour but de réduire ou d'empêcher le dépôt de l'oxyde produit sur les surfaces du réacteur, peut également servir à régler la distribution des dimensions des particules constituant le lit fluidisé, ceci en opérant de telle façon que le diamètre moyen des particules ajoutées soit moindre que le diamètre moyen des particules prélevées. Cette méthode permet de compenser l'augmentation de volume des particules du lit résultant du dépôt à la surface de l'oxyde produit.

Lorsque l'on maintient le matériau réfractaire inerte particulaire dans le lit fluidisé, il est nécessaire d'en retirer une partie en vue d'éviter un accroissement progressif du volume du lit. Le matériau ainsi retiré peut être utilisé pour d'autres buts; par exemple, on peut utiliser l'oxyde de titane ainsi obtenu pour la fabrication de matériaux céramiques; on peut également le chlorer au moins partiellement (en utilisant de préférence le chlore obtenu comme sous-produit de la réaction d'oxydation); les parti-

cules de dimensions réduites de chlorure et éventuellement d'oxyde, ainsi obtenues, peuvent être ramenées dans le lit fluidisé. De cette façon, il est possible de régler la distribution des dimensions des particules d'oxyde constituant le lit en prélevant des particules d'oxyde de la zone d'oxydation, en faisant réagir les particules prélevées avec un agent chlorant et réducteur pour réduire leurs dimensions et former le dit chlorure, et en extrayant les particules de dimensions réduites de la zone de chloration en les laissant entraîner dans le courant gazeux quittant la zone de chloration grâce à la diminution de leurs dimensions et en introduisant les particules d'oxyde de dimensions réduites et le chlorure à l'état gazeux dans la zone d'oxydation.

Il est avantageux de séparer l'oxyde produit de la matière réfractaire inerte particulaire en utilisant une chambre de dépôt, mais on peut également utiliser les cyclones secs ou humides au lieu de, ou après, la chambre de précipitation. Après qu'il ait été séparé de l'oxyde produit, il est avantageux de refroidir le matériau réfractaire inerte particulaire et de le recycler ensuite dans la chambre de réaction.

Il est important de régler la structure du réacteur, les températures et les vitesses d'écoulement des produits réactifs de telle sorte que les produits réagissants et les produits de la réaction demeurent à l'intérieur de la zone d'oxydation pendant une durée suffisante pour assurer une réaction pratiquement totale, mais sans que cette durée ne puisse provoquer une augmentation indésirable des dimensions des particules de l'oxyde produit. Généralement, l'expérience montre que des temps de séjour allant de 0,02 à 10 secondes conviennent très bien. Néanmoins, lorsque le gaz oxydant est essentiellement constitué d'oxygène pur ou d'air enrichi en oxygène, le temps de séjour peut, dans des conditions favorables, être abaissé jusqu'à 0,01 seconde. Il est avantageux, lorsque les produits gazeux de la réaction, contenant l'oxyde produit en suspension, quittent la zone d'oxydation, de les soumettre à un traitement refroidissant rapide ou très rapide à une température inférieure à 900 °C (de préférence en dessous de 650 °C). Ce refroidissement rapide des produits réactionnels peut s'effectuer en un temps variant de 0,01 à 10 secondes de préférence, de 0,05 à 5 secondes) à partir du moment d'introduction du chlorure dans la zone d'oxydation. On peut réaliser ce refroidissement rapide en mélangeant un gaz produit refroidi, le chlore par exemple, avec le courant gazeux produit contenant en suspension l'oxyde produit, ou en faisant passer à grande vitesse les produits réactionnels à travers des tubes refroidis. Il y a intérêt à effectuer ce refroidissement rapide en dispersant dans le courant gazeux contenant le produit un matériau réfractaire inerte particulaire froid; dans ce cas il est préférable que

celui-ci soit le même que le produit réfractaire particulaire utilisé pour prévenir ou diminuer le dépôt de l'oxyde produit sur les surfaces du réacteur. Il y a intérêt à ce que le matériau réfractaire inerte particulaire utilisé pour le refroidissement rapide et le matériau réfractaire inerte particulaire introduit dans la chambre de réaction soient portés vers le haut par le courant gazeux contenant le produit jusqu'à un système séparant le matériau réfractaire inerte particulaire du courant gazeux et refroidissant le matériau réfractaire inerte particulaire ainsi séparé; une partie de celui-ci est ensuite recyclée sous l'action de la pesanteur, pour opérer un refroidissement rapide d'autres produits réactionnels; le reste est recyclé dans la chambre de réaction.

La description qui va suivre en regard du dessin annexé, donné à titre d'exemple non limitatif, fera bien comprendre comment l'invention peut être réalisée, les particularités qui ressortent tant du dessin que du texte faisant, bien entendu, partie de ladite invention.

La figure 1 du dessin est une coupe schématique transversale axiale d'un réacteur à lit fluidisé.

La figure 2 est une coupe schématique axiale à plus grande échelle faite à travers l'un des conduits d'amenée d'halogénure d'une forme modifiée du réacteur présenté dans la figure 1.

La figure 3 est la coupe transversale suivant la ligne A - A de la figure 2.

La figure 4 est la coupe transversale axiale schématisée à plus grande échelle à travers l'un des tubes d'amenée d'halogénure d'une autre modification du réacteur présenté sur la figure 1.

La figure 5 est la coupe transversale suivant la ligne B - B de la figure 4.

La figure 6 est une coupe transversale axiale schématisée à plus grande échelle à travers l'un des tubes d'amenée d'halogénure d'une troisième modification du réacteur présenté sur la figure 1.

La figure 7 est une coupe transversale axiale schématisée d'un réacteur du type à brûleur présentant des orifices d'entrée en forme de fente pour l'un des produits réactifs.

La figure 8 est une coupe transversale axiale schématisée à plus grande échelle d'une partie du réacteur présenté dans la figure 7, montrant une modification des orifices d'entrée dudit produit réactif.

La figure 9 est une coupe transversale axiale schématisée d'un réacteur du type à brûleur avec un conduit d'amenée de gaz barrière.

La figure 10 est une coupe transversale axiale schématisée du réacteur du type à brûleur présenté sur la figure 9 avec une modification du système d'introduction du matériau réfractaire inerte particulaire.

La figure 11 est une coupe transversale axiale

schématisée d'un réacteur du type à brûleur comportant des tubes d'amenée des produits réactifs parallèles et non co-axiaux.

La figure 12 est la coupe transversale suivant la ligne C - C de la figure 11.

La figure 13 est une coupe transversale axiale schématisée d'un réacteur du type à brûleur comportant des conduits d'amenée de gaz barrière et un refroidissement indirect des parois de la chambre de réaction.

La figure 14 est la coupe transversale suivant la ligne D-D de la figure 13.

La figure 15 est une coupe axiale schématique du réacteur présenté sur la figure 13, avec une disposition différente des conduits d'amenée des produits réactifs.

La figure 16 est la coupe transversale suivant la direction des flèches E - E sur la figure 15.

Les figures 17-23 sont des coupes transversales axiales schématisées de 7 réacteurs du type à brûleurs, tous munis de tubes d'amenée de gaz barrière et de refroidissement indirect des parois de la chambre de réaction.

La figure 24 est la coupe transversale suivant la ligne F - F de la figure 23.

La figure 25 est la coupe transversale axiale d'une forme modifiée de tube pour l'introduction du matériau réfractaire inerte particulaire.

La figure 26 est une coupe axiale transversale d'un type d'appareil utilisé pour le refroidissement rapide des produits réactionnels.

Le réacteur à lit fluidisé présenté sur la figure 1 comprend une chambre de réaction cylindrique 1 montée avec son axe vertical et pourvue, à une faible distance de la base du réacteur, d'une plaque poreuse 2 qui s'étend horizontalement de façon à occuper toute la surface interne transversale de la chambre de réaction. La base de la chambre de réaction 1 est munie d'un orifice d'amenée central par lequel le gaz oxydant peut être introduit par le tube 3. Quatre orifices circulaires existent sur la paroi latérale de la chambre de réaction à peu de distance de la face supérieure de la plaque poreuse 2; le chlorure est amené à ces orifices par quatre tubes 4. A quelque distance au-dessus des orifices d'entrée du chlorure, il existe un orifice de réglage du niveau, conduisant à un tube 5 incliné vers le bas par lequel les particules solides peuvent sortir du lit fluidisé et qui détermine par conséquent le niveau de la couche supérieure du lit fluidisé. On introduit le matériau réfractaire inerte particulaire en suspension dans le chlorure amené par chacun des tubes 4.

Conformément aux figures 2 et 3, on peut munir chacun des quatre conduits d'amenée de chlorure 4 d'un tube intérieur 6, coaxial au tube 4 et à travers lequel on peut introduire un solide réfractaire inerte particulaire entraîné dans un vecteur gazeux, qui ne doit pas être un gaz oxydant. Les particules

solides sortent des tubes 6 sous forme de jets coniques et la disposition est telle que les particules frappent directement au moins la partie terminale interne des surfaces des orifices situés sur la paroi latérale de la chambre de réaction 1. Le gaz oxydant sort à grande vitesse des pores de la plaque poreuse 2, ce qui rend la surface supérieure de la plaque poreuse 2 inaccessible au chlorure.

Conformément aux figures 4 et 5, les tubes 6 disposés axialement peuvent être remplacés par des tubes 7 disposés tangentiellement. Si l'on adopte cette disposition, la composante de vitesse indispensable des particules inertes le long des tubes 4 est fournie uniquement par le courant de chlorure parcourant les tubes 4; par contre, dans le dispositif présenté dans la figure 6, on introduit les particules inertes par des tubes 8 disposés tangentiellement, lesquels présentent une inclinaison telle que les particules inertes présentent une composante de vitesse dans l'axe des tubes 4.

On peut citer comme exemple de dimensions convenables pour le réacteur présenté dans la figure 1 une chambre de réaction présentant un diamètre intérieur de 30,5 cm; les centres des orifices d'entrée du chlorure peuvent être situés à 5 cm au-dessus de la surface supérieure de la plaque perforée 2 et l'on peut situer le centre de l'orifice de réglage du niveau à environ 45 cm au-dessus de la surface supérieure de la plaque poreuse 2. On peut adopter comme diamètre intérieur des tubes 4 d'amenée du chlorure un peu plus de 6 mm, mais avec les modifications de structure présentées dans les figures 2 et 3, il peut être nécessaire de l'augmenter.

Si on le désire, on peut munir la chambre de réaction 1 d'une chemise à travers laquelle on peut faire passer un fluide refroidissant de façon à obtenir un refroidissement indirect de la surface interne de la paroi de la chambre de réaction 1. Lorsque l'on refroidit la paroi du réacteur 1 en utilisant un fluide refroidissant, il faut alors, ainsi qu'il a été expliqué plus haut, fournir un supplément de chaleur au lit fluidisé, à moins que le diamètre interne du réacteur 1 ne soit nettement supérieur à 30-38 cm.

La plaque poreuse 2 n'est qu'un exemple des nombreux systèmes de distribution de gaz convenant pour soutenir la base du lit et pour distribuer uniformément le gaz oxydant amené dans la surface horizontale du lit fluidisé. On peut ainsi, par exemple, remplacer la plaque poreuse 2 par une plaque perforée à condition que, comme on le sait, la disposition soit telle que, en cours de fonctionnement, la chute de pression entre la partie du réacteur située en dessous de la plaque (communément appelée « wind box ») et la région immédiatement au-dessus de la plaque soit voisine de/ou supérieure à la chute de pression à travers le lit fluidisé. On peut obtenir cette chute de pression au

moyen de perforations d'un diamètre suffisamment faible ou, ce qui est préférable en utilisant un système de constriction qui est, soit installé à l'intérieur des perforations, soit mis en série avec elles. On peut par exemple adapter des orifices, présentant un diamètre inférieur au diamètre intérieur des perforations, à la face inférieure de la plaque perforée, en correspondance avec les perforations, ou bien l'on peut les adapter aux extrémités inférieures des tubes pénétrant dans ou à travers les perforations. Les orifices doivent être amovibles pour permettre le nettoyage, le renouvellement ou le remplacement par des orifices d'un diamètre différent. On peut installer au-dessus des perforations des chapeaux à bulles, des systèmes empêchant le retour de la matière ou des barrières perméables aux gaz (ou un diaphragme continu perméable aux gaz) en vue d'empêcher la chute des solides à travers les perforations, on peut utiliser ces systèmes pour obtenir une partie ou la totalité de la chute de pression nécessaire.

Plusieurs des nombreux dispositifs satisfaisants utilisant une plaque perforée sont exposés dans le brevet anglais n° 794.666 du 18 février 1956, dans le brevet américain n° 2.503.788 du 29 novembre 1945 et dans *Chemical Engineering Progress*, volume 49 n° 10, page 529. On peut également utiliser comme système de distribution pour le gaz oxydant le système de distribution de gaz décrit dans le brevet américain n° 2.774.661 du 7 août 1951, mais il est bien entendu que le chlorure doit être introduit directement dans le lit fluidisé et non dans le lit grossier de particules inertes servant de support au lit fluidisé dans le dispositif décrit dans la spécification en question.

On peut faire varier également le nombre et la disposition des amenées de chlorure mais le chlorure ne doit pas être dirigé sur la surface supérieure de la plaque poreuse 2 ou du dispositif de distribution équivalent et ne doit pas être introduit dans le lit fluidisé trop près de la base de celui-ci.

Le réacteur du type à brûleur présenté sur la figure 7 comprend une chambre de réaction cylindrique 9, laquelle n'est pas nécessairement installée avec son axe horizontal (cas de la figure); elle est munie d'une chemise 10 à travers laquelle on peut faire circuler un fluide refroidissant en vue d'assurer le refroidissement indirect de la surface intérieure de la chambre de réaction 9. Les orifices d'entrée pour l'un des produits réactifs (de préférence le chlorure) consistent en une série de fentes longitudinales 11, qui sont installées à des intervalles égaux sur le pourtour de la chambre de réaction 9 et sont entourées d'un collecteur d'alimentation 12 muni d'un tube d'amenée 13 pour le produit réactif en question.

La chemise de refroidissement 10 se termine immédiatement en aval du collecteur d'alimentation

12. A peu de distance en amont de ces orifices, la chambre de réaction est pourvue de deux entrées diamétralement opposées auxquelles l'autre agent réactif (de préférence le gaz oxydant) peut être amené par les tubes 14.

Un tube 15, installé coaxialement à la chambre de réaction 9 traverse en faisant légèrement saillie, la paroi qui ferme l'extrémité amont de la chambre de réaction 9. La disposition est telle que le matériau réfractaire inerte particulière introduit en suspension dans un vecteur gazeux à travers le tube 15 sorte sous forme d'un jet conique qui frappe directement la surface intérieure de la chambre de réaction autour des fentes 11 et entre elles. Étant donné les très hautes vitesses d'écoulement utilisées, le produit réactif qui est introduit par les fentes 11 ne peut atteindre les deux orifices diamétralement opposés servant à introduire l'autre produit réactif; il n'est donc pas nécessaire que le matériau réfractaire inerte particulière frappe les surfaces du réacteur voisines des orifices diamétralement opposés en question.

On peut citer comme exemple de dimensions convenables pour le réacteur présenté sur la figure 7, une chambre de réaction 9 présentant un diamètre intérieur de 35 cm; la longueur de la chambre de réaction 9 peut être d'environ 6 m, le diamètre intérieur des tubes d'amenée 14 peut être d'environ 15 cm et les axes de ces tubes peuvent être situés à environ 24 cm de la paroi terminale amont de la chambre de réaction 9; il peut y avoir 25 fentes 11 longues chacune de 30 cm avec une largeur d'un peu plus de 3 mm, ce qui donne une surface totale d'environ 240 cm².

Conformément à la figure 8, les fentes 11 du réacteur présenté dans la figure 7 peuvent être remplacées par une série de trous 16. Dans le dispositif présenté dans la figure 8, les tubes sont disposés en cinq rangées circulaires normalement à l'axe du réacteur; la rangée la plus en aval comporte 15 trous et chacune des quatre autres rangées en comporte quarante quatre, ce qui donne un total de cent quatre vingt onze trous. Si le diamètre intérieur de la chambre de réaction 9 est de 35 cm, les trous peuvent présenter chacun un diamètre d'environ 13 mm et la distance circonférentielle séparant les centres des trous adjacents de chacune des quatre rangées situées à la partie amont peut être de 5 cm. La séparation dans le sens axial entre les cercles contenant les centres de paires de rangées adjacentes de trous peut être d'environ 75 mm.

Une autre forme convenable d'introduction d'halogénures utilisable avec le réacteur présenté dans la figure 7 est celle décrite dans le brevet anglais n° 757.703 du 7 mars 1953 en référence à la figure 1 des dessins joints à ce brevet, dispositif dans lequel l'entrée d'un des agents réactifs (de préférence le chlorure) présente la forme d'une seule fente

s'étendant circulairement normalement à l'axe du réacteur. On peut également utiliser les montages décrits conformément aux figures 2 et 3 des illustrations du brevet anglais n° 757.703 déjà cité, mais il faut alors introduire le matériau réfractaire inerte particulaire en suspension dans l'autre produit réactif et il est nécessaire de modifier les deux systèmes d'amenée de l'halogénure réactif présentés sur la figure 7.

Le réacteur du type à brûleur présenté sur la figure 9 comprend une chambre de réaction cylindrique 17, laquelle n'est pas forcément montée avec son axe horizontal — comme il est indiqué dans la figure — et qui est munie d'une chemise 18 à travers laquelle on peut faire circuler un fluide refroidissant permettant le refroidissement indirect de la surface intérieure de la chambre de réaction 17. Sur la paroi latérale de la chambre de réaction 17, est installé au voisinage de son extrémité amont un orifice d'entrée auquel l'un des produits réactifs (de préférence le gaz oxydant) peut être amené par le tube 19.

Immédiatement avant la terminaison du tube d'amenée 19 dans la chambre de réaction 17, ce tube est muni d'un orifice par lequel on peut injecter à partir d'un tube de diamètre plus faible 20 dans le produit réactif une suspension d'un matériau réfractaire inerte particulaire dans un vecteur gazeux. Les deux tubes 21 et 22, qui sont montés coaxialement l'un avec l'autre ainsi qu'avec la chambre de réaction 17, pénètrent la paroi terminale amont de la chambre de réaction à l'intérieur de celle-ci jusqu'à un point quelque peu en aval de l'extrémité amont de la chemise de refroidissement 18. Le tuyau intérieur 21 sert à l'introduction de l'autre produit réactif (de préférence le chlorure) et l'on introduit le gaz barrière par le tube d'amenée 23 dans la région à section transversale annulaire délimitée par les deux tubes 21 et 22. L'extrémité 24 du tube extérieur 22 est progressivement rétrécie de façon à accroître la vitesse du gaz barrière avant sa pénétration dans la chambre de réaction 17. Le matériau réfractaire particulaire est entraîné dans le produit réactif mentionné le premier et vient frapper la surface externe du tube 22, dont la portion terminale est adjacente à l'orifice d'entrée du deuxième produit réactif, et la surface intérieure de la chambre de réaction 17.

On peut citer comme exemple de dimensions convenables pour le réacteur présenté sur la figure 9 une chambre de réaction 17 présentant un diamètre intérieur de 25 cm; le diamètre intérieur du tube d'amenée 19 peut être 15 cm et le diamètre intérieur du tube d'injection du matériau réfractaire particulaire peut être d'environ 5 cm. Les deux tubes 21 et 22 peuvent pénétrer dans la chambre de réaction 17 sur une longueur de 1,20 m et jusqu'à un point dépassant de 30 cm l'extrémité amont de la

chemise de refroidissement 18, et la longueur de la chemise 18 peut être de l'ordre de 6,5 m. Le diamètre intérieur du tube d'amenée 21 peut être d'environ 65 mm et, en dehors de la portion rétrécie 24, le diamètre intérieur du tube externe 22 peut dépasser de 2,5 cm le diamètre extérieur du tube interne 21. La longueur de la portion progressivement rétrécie 24 du tube externe 22 peut être de 5 cm et, aux extrémités des tubes 21 et 22, le diamètre intérieur du tube externe 22 peut dépasser le diamètre extérieur du tube interne 21 d'environ 3 mm.

Une modification du dispositif d'introduction du matériau réfractaire inerte particulaire dans le réacteur présenté sur la figure 9 est représenté sur la figure 10. Le matériau réfractaire particulaire est amené par le tube 25 au tube 26, lequel est monté coaxialement à l'intérieur du tube d'amenée 21, et dans lequel on peut injecter un vecteur gazeux par un tube 27 de diamètre plus faible. Un jet conique du matériau réfractaire particulaire suspendu dans le vecteur gazeux sort du tube 26, dont l'extrémité est un peu en retrait de celle du tube 21, de telle sorte que le jet frappe directement la surface intérieure de la portion terminale du tube interne 21. On amène un des produits réactifs (de préférence le chlorure) au tube 21 par un tube d'amenée 28.

Le réacteur du type à brûleur présenté sur les figures 11 et 12 comprend une chambre de réaction cylindrique 29, laquelle n'est pas nécessairement montée avec son axe horizontal comme l'indique la figure 11. Il présente douze tubes d'amenée 30 pour l'un des produits réactifs, par exemple le gaz oxydant, qui pénètrent dans la chambre de réaction 29 à travers sa paroi terminale dans une direction parallèle à l'axe de ladite chambre de réaction 29, 12 tubes d'amenée analogues 31 pour l'autre produit réactif, par exemple le chlorure, et 19 tubes d'amenée de diamètre plus faible 32 pour l'introduction d'un matériau réfractaire inerte particulaire en suspension dans un vecteur gazeux. Les tubes d'amenée des produits réactifs 30 et 31 se terminent tous dans un plan perpendiculaire à l'axe de la chambre de réaction 29 et les tubes d'amenée 32 se terminent dans un plan parallèle au plan précédent mais en amont de lui. On choisit la distance séparant ces deux plans par rapport aux distances entre les axes des tubes 30, 31 et 32, qui est présentée dans la figure 12, ainsi que la disposition des différents types de tubes 30, 31 et 32 à la surface de la chambre de réaction 29, de telle sorte que les jets coniques de matériau réfractaire inerte particulaire en suspension dans le gaz vecteur qui sortent des tubes d'amenée 32, frappent directement les surfaces externes des portions terminales des tubes d'amenée des produits réactifs 30 et 31, et les parties voisines de la surface de la paroi latérale de la chambre de réaction 29. Le matériau réfractaire

particulière frappe ensuite la surface de la paroi de la chambre de réaction 29 sur toute sa longueur en aval des tubes d'amenée des produits réactifs 30 et 31. On peut, si on le désire, munir la chambre de réaction 29 d'une chemise à travers laquelle on peut faire passer un fluide refroidissant en vue d'assurer le refroidissement indirect de la surface intérieure de la paroi latérale de la chambre de réaction 29.

On peut citer comme exemple de dimensions convenables pour le réacteur présenté sur les figures 11 et 12, une chambre de réaction 29 présentant un diamètre intérieur de 45 cm. Les diamètres intérieurs des tubes d'amenée des produits réactifs 30 et 31 peuvent être d'environ 20 mm et le diamètre intérieur des tubes 32 peut être de l'ordre de 6,5 mm. La distance séparant les deux plans dont il a été question ci-dessus peut être d'environ 135 mm; les axes des tubes d'amenée des types 30, 31 et 32 peuvent être éloignés les uns des autres de 10 cm, avec une distance d'environ 85 mm entre les axes des tubes d'amenée du matériau particulaire 32 et les tubes d'amenée des produits réactifs 30 et 31.

Le réacteur du type à brûleur présenté dans les figures 13 et 14 comporte une chambre de réaction cylindrique 33, laquelle n'est pas nécessairement montée avec son axe horizontal — comme il est indiqué sur la figure — et qui est munie d'une chemise 34 à travers laquelle on peut faire circuler un fluide refroidissant permettant le refroidissement indirect de la surface intérieure de la chambre de réaction 33. La paroi terminale de la chambre de réaction est pourvue de deux fentes rectangulaires qui sont parallèles entre elles, ainsi que l'indique la figure 14. Une paire de conduits coaxiaux 35 et 36 aboutit à l'une des fentes; le conduit interne 35 sert à l'amenée de l'un des produits réactifs et la région située entre le conduit interne 35 et le conduit externe 36 permet d'introduire dans la chambre de réaction 33 un gaz barrière entourant le produit réactif en question. Une paire analogue de conduits coaxiaux 37 et 38 aboutit à l'autre fente; le conduit interne 37 sert à l'amenée du deuxième produit réactif et l'espace compris entre le conduit interne 37 et le conduit externe 38 permet d'introduire dans la chambre de réaction 33 un gaz barrière entourant le deuxième produit réactif. Comme le montre la figure 3, les deux paires de conduits coaxiaux 35, 36 et 37, 38 sont inclinés de telle sorte que les deux produits réactifs (chlorure et gaz oxydant) soient dirigés l'un vers l'autre à l'intérieur de la chambre de réaction 33. On introduit dans la chambre de réaction 33 un matériau réfractaire inerte particulaire à travers chacune des fentes; il est préférable d'entraîner ce matériau dans les deux produits réactifs, mais il peut être amené, soit en totalité, soit en supplément de celui amené suspendu dans un agent réactif, en suspension dans

le courant de gaz barrière entourant ledit agent réactif.

Comme le montrent les figures 15 et 16, on peut remplacer les orifices rectangulaires et les paires de conduits coaxiaux associées 35, 36 et 37, 38 par des orifices circulaires auxquels sont associées respectivement les paires de tubes coaxiaux 39, 40 et 41, 42.

Le réacteur du type à brûleur présenté sur la figure 17 comporte une chambre de réaction cylindrique 43, laquelle n'est pas nécessairement montée avec son axe horizontal — comme il est indiqué sur la figure — et qui est munie d'une chemise 44 à travers laquelle on peut faire circuler un fluide refroidissant permettant le refroidissement indirect de la surface intérieure de la chambre de réaction 43. L'extrémité amont du réacteur est ouverte et un tube 45, dont le diamètre extérieur n'est que légèrement inférieur au diamètre intérieur de la chambre de réaction 43, pénètre coaxialement à l'intérieur de la chambre de réaction 43 jusqu'à une distance un peu en aval de l'extrémité amont de la chemise de refroidissement 44. Le tube 45 sert de conduit d'amenée pour l'un des produits réactifs (de préférence le gaz oxydant) et aussi pour le matériau réfractaire inerte particulaire en suspension dans ce produit réactif. L'espace compris entre la surface intérieure de la chambre de réaction 43 et la surface extérieure du tube sert à l'introduction du gaz barrière. Deux paires de tubes coaxiaux 46, 47 et 48, 49 aboutissent à deux orifices diamétralement opposés de la paroi latérale de la chambre de réaction 43. Les tubes internes 46 et 48 servent à l'introduction de l'autre produit réactif (de préférence le chlorure), lequel peut être introduit en entraînant avec lui un supplément de matériau réfractaire inerte particulaire. L'espace compris entre la surface extérieure du tube interne 46 ou 48 de chaque paire et la surface intérieure du tube externe 47 ou 49 de ladite paire sert à l'introduction du gaz barrière.

Le réacteur du type à brûleur présenté sur la figure 18 est semblable à celui présenté sur la figure 17, sauf que la portion terminale amont de la chambre de réaction 29 présente la forme de deux troncs de cône accolés de telle manière qu'elles présentent un étranglement 50; le tube 45 présente une forme analogue. De plus, la chemise refroidissante 44 ne s'étend pas vers l'amont jusqu'à l'extrémité du tube 45.

Le réacteur du type à brûleur présenté sur la figure 19 comporte une chambre de réaction 51, laquelle n'est pas nécessairement montée avec son axe horizontal — comme il est indiqué sur la figure — et qui est munie d'une chemise 52 à travers laquelle on peut faire circuler un fluide refroidissant permettant le refroidissement indirect de la surface intérieure de la chambre de réaction 51.

Trois tubes 53, 54 et 55, qui sont coaxiaux entre eux et avec la chambre de réaction 51 pénètrent dans la chambre de réaction 51 par l'extrémité amont ouverte de celle-ci. Les portions terminales des tubes 53, 54 et 55 se rétrécissent progressivement; le degré de rétrécissement est minimum pour le tube de plus interne 53 et maximum pour le tube le plus externe 55. Les deux tubes intérieurs 53 et 54 pénètrent à la même distance à l'intérieur de la chambre de réaction 51, mais le tube le plus externe pénètre plus loin que les deux tubes internes 53 et 54. Le tube le plus interne 53 sert d'orifice d'entrée pour l'un des produits réactifs, de préférence le chlorure; la région située entre les tubes 53 et 54 sert à l'introduction du gaz barrière; celle située entre le tube 54 et le tube le plus externe 55 sert à l'introduction de l'autre produit réactif, de préférence le gaz oxydant, et l'espace compris entre le tube le plus externe 55 et la paroi de la chambre de réaction 51 sert à l'amenée de gaz barrière. On introduit dans la chambre de réaction 51 le matériau réfractaire inerte particulaire en suspension dans le produit réactif qui est introduit dans l'espace compris entre les tubes 54 et 55; il peut également être introduit en suspension dans l'autre produit réactif et/ou dans le gaz barrière.

Le réacteur du type à brûleur représenté sur la figure 20 comprend une chambre de réaction cylindrique 56, qui n'est pas nécessairement montée avec son axe horizontal comme représenté sur les dessins et qui est munie d'une chemise 57 dans laquelle on peut faire passer un fluide de refroidissement pour réaliser un refroidissement indirect de la surface interne de la chambre de réaction 56. Quatre tubes 58, 59, 60 et 61, qui sont coaxiaux entre eux et à la chambre de réaction 56, conduisent à un orifice circulaire dans la paroi terminale amont de la chambre de réaction. Le tube intérieur 58 sert d'entrée pour l'un des corps en réaction (de préférence le chlorure), la région entre le tube intérieur 58 et le tube suivant 59 sert d'entrée pour l'introduction de gaz formant barrière, la région entre le tube 59 et le tube suivant 60 se trouvant à l'extérieur sert d'entrée pour l'autre corps en réaction (de préférence le gaz oxydant) et la région entre le tube 60 et le tube extérieur 61 sert d'entrée pour l'introduction d'une quantité supplémentaire de gaz formant barrière. A une certaine distance en aval de la paroi terminale de la chambre de réaction 56, deux orifices circulaires diamétralement opposés sont formés dans la paroi latérale de la chambre et, conduisant à chacun de ces orifices, se trouve un groupe de quatre tubes coaxiaux 62, 63, 64 et 65, les axes de ces deux groupes de tubes étant en coïncidence. Dans le cas de chacun de ces deux groupes de tubes, le tube intérieur 62 sert d'entrée pour l'un des corps en réaction, de préférence le chlorure, la région entre le tube intérieur 62 et le tube suivant

63 sert d'entrée pour l'introduction de gaz formant barrière, la région entre le tube 63 et le tube suivant 64 se trouvant à l'extérieur sert d'entrée pour l'autre corps en réaction, de préférence le gaz oxydant, et la région entre le tube 64 et le tube extérieur 65 sert d'entrée pour l'introduction d'autre gaz formant barrière. Dans chacun des trois groupes d'entrées coaxiales, les aires de section des deux entrées pour le gaz formant barrière sont à peu près les mêmes et elles sont beaucoup plus petites que les aires de section des entrées destinées aux corps en réaction. Une matière réfractaire inerte en particules est introduite en suspension dans le corps en réaction qui entre par l'entrée extérieure pour corps en réaction de chaque groupe d'entrées coaxiales, c'est-à-dire par les trois entrées annulaires par lesquelles le gaz oxydant est de préférence introduit. Une quantité supplémentaire de matière réfractaire en particules peut être introduite en suspension dans le corps en réaction qui entre par l'entrée intérieure pour corps en réaction de chaque groupe d'entrées coaxiales et/ou en suspension dans le gaz formant barrière.

Le réacteur représenté sur la figure 20 peut être modifié en ce qu'il peut être prévu plus de deux groupes d'entrées disposées transversalement, chacun avec sa série de quatre tubes coaxiaux similaires aux tubes 62 à 65 associés à chacun des deux groupes d'entrées dirigées transversalement que l'on voit sur la figure 20, disposés à intervalles égaux autour de la circonférence de la chambre de réaction 56. Ainsi, par exemple, il peut y avoir trois de ces groupes d'entrées dirigées transversalement disposés à des intervalles de 120° autour de l'axe de la chambre de réaction 56 ou quatre de ces groupes d'entrées disposés à des intervalles de 90° autour de l'axe précité.

Le réacteur du type brûleur représenté sur la figure 21 comprend une chambre de réaction cylindrique 66, qui n'est pas nécessairement montée avec son axe horizontal comme représenté sur les dessins, et qui est munie d'une chemise 67 dans laquelle on peut faire passer un fluide de refroidissement pour réaliser un refroidissement indirect de la surface interne de la chambre de réaction 66. S'étendant à travers l'extrémité amont ouverte de la chambre de réaction 66, se trouvent deux tubes 68 et 69, qui sont coaxiaux entre eux et à la chambre de réaction 66 et qui se terminent à l'extrémité amont de la chemise de refroidissement 67. Le tube intérieur 68 sert d'entrée pour l'un des corps en réaction, de préférence le chlorure, la région entre les deux tubes 68 et 69 sert d'entrée pour le gaz formant barrière et la région entre le tube extérieur 69 et la surface intérieure de la chambre de réaction 66 sert d'entrée pour l'autre corps en réaction, de préférence le gaz oxydant. L'aire de section de l'entrée du gaz formant barrière est beaucoup plus

petite que l'aire de section de chacune des entrées des deux corps en réaction. Une matière réfractaire inerte en particules est introduite en suspension dans le corps en réaction qui entre par l'entrée extérieure pour corps en réaction, c'est-à-dire par la région entre le tube extérieur 69 et la surface intérieure de la chambre de réaction 66. Une quantité supplémentaire de matière réfractaire inerte en particules peut être introduite en suspension dans la matière en réaction qui entre par le tube intérieur 68 et/ou en suspension dans le gaz formant barrière.

Le réacteur du type brûleur représenté sur la figure 22 comprend une chambre de réaction cylindrique 70, qui n'a pas nécessairement besoin d'être montée avec son axe horizontal comme représenté sur les dessins, et qui est munie d'une chemise 71 dans laquelle on peut faire passer un fluide de refroidissement pour réaliser un refroidissement indirect de la surface interne de la chambre de réaction 70. S'étendant à travers l'extrémité amont ouverte de la chambre de réaction 70, se trouvent trois tubes 72, 73 et 74, qui sont coaxiaux entre eux et à la chambre de réaction 70 et qui se terminent à l'extrémité amont de la chemise de refroidissement 71. Le tube intérieur 72 sert d'entrée pour l'un des corps en réaction, de préférence le chlorure, la région entre le tube intérieur 72 et le tube suivant 73 sert d'entrée pour le gaz formant barrière, la région entre le tube 73 et le tube extérieur 74 sert d'entrée pour l'autre corps en réaction, de préférence le gaz oxydant, et la région entre le tube extérieur 74 et la surface intérieure de la chambre de réaction 70 sert d'entrée pour une quantité supplémentaire de gaz formant barrière. L'aire de section de chacune des deux entrées destinées au gaz formant barrière est beaucoup plus petite que l'aire de section de chacune des deux entrées destinées aux corps en réaction. Une matière réfractaire inerte en particules est introduite en suspension dans le corps en réaction qui entre par l'entrée extérieure pour corps en réaction, c'est-à-dire par la région entre les tubes 73 et 74. Une quantité supplémentaire de matière réfractaire inerte en particules peut être introduite en suspension dans le corps en réaction qui entre par le tube intérieur 72 et/ou en suspension dans le gaz formant barrière.

Le réacteur du type brûleur représenté sur les figures 23 et 24 comprend une chambre de réaction cylindrique constituée de deux parties 75 et 76, qui sont séparées l'une de l'autre de façon à former une fente circonferentielle 77. Le réacteur n'a pas nécessairement besoin d'être monté avec son axe horizontal comme représenté sur les dessins. Deux brides annulaires 78 et 79 s'étendent vers l'extérieur à partir des parties 75 et 76, respectivement, de la chambre de réaction, et sont disposées à des distances égales du centre de la fente 77. S'étendant entre les deux brides annulaires 78 et 79 se trouvent

deux rebords cylindriques intérieurs 80 et 81 et un rebord cylindrique extérieur 82, les rebords cylindriques 80, 81 et 82 étant tous coaxiaux à la chambre de réaction. Les deux rebords cylindriques intérieurs sont semblables l'un à l'autre et ils sont séparés de façon à former une fente circonferentielle 83, dont la ligne centrale se trouve dans le même plan que la ligne centrale de la fente circonferentielle 77 et qui est plus étroite que la fente 77. Les deux brides annulaires 78 et 79 et les rebords cylindriques 80, 81 et 82 forment ensemble un collecteur dans lequel l'un des corps en réaction, de préférence le chlorure, arrive par deux tubes 84, qui sont décalés longitudinalement dans des directions opposées par rapport à la fente 83. Ce corps en réaction sort de la fente 83 sous forme d'un courant en nappe qui s'écoule radialement vers l'intérieur en passant par la fente plus large 77 vers l'axe de la chambre de réaction 75, 76. Chacune des brides annulaires 78 et 79 présente, à deux positions diamétralement opposées, des orifices d'entrée par lesquels le gaz formant barrière entre à partir de quatre tubes 85 dans la région limitée par les deux brides annulaires 78 et 79, les deux rebords cylindriques intérieurs 80 et 81 et la chambre de réaction 75, 76. Le gaz formant barrière entre dans la chambre de réaction par la fente 77 de chaque côté du courant en nappe de corps en réaction sortant de la fente 83 et a ainsi tendance à empêcher le corps en réaction de venir en contact avec les surfaces terminales annulaires adjacentes des parties 75, 76 de la chambre de réaction. L'autre corps en réaction, de préférence le gaz oxydant, est introduit dans l'extrémité amont ouverte de la partie amont 75 de la chambre de réaction. La partie aval 76 de la chambre de réaction est entourée, jusqu'à un point situé juste en aval des deux tubes aval 85 d'alimentation en gaz formant barrière, par une chemise 86 dans laquelle on peut faire passer un fluide de refroidissement pour réaliser un refroidissement indirect de la surface interne de la partie aval de la chambre de réaction 76. Une matière réfractaire inerte en particules est introduite en suspension dans le corps en réaction qui entre par l'extrémité amont ouverte de la chambre de réaction.

Sur la figure 25, le tube 15 du réacteur du type à brûleur représenté sur la figure 7 peut être remplacé par un tube qui est désigné dans son ensemble par la référence 87 et dont la partie terminale 88 est à diamètre réduit par rapport à la partie principale 89. Les parties 88 et 89 sont reliées par une partie tronconique 90. Comme exemple de dimensions convenables pour le tube 87, le diamètre intérieur de la partie principale 89 peut être de 5 cm, le diamètre intérieur de la partie terminale 88 peut être de 2,5 cm, et la longueur de la partie terminale 88 peut être de 2,5 cm.

La forme de tube représentée sur la figure 25

peut aussi (avec un choix convenable de dimensions) remplacer le tube 26 représenté sur la figure 10 et chacun des tubes 32 représentés sur la figure 11.

Un autre réacteur du type brûleur utilisable est celui représenté sur la figure 2 des dessins annexés au brevet anglais n° 764.082 déjà cité. Quand on utilise ce réacteur dans le procédé de la présente invention, la matière réfractaire inerte en particules est introduite en suspension dans l'un des corps en réaction, qui est introduit dans la direction indiquée par la flèche 15 sur la figure 2 des dessins annexés au brevet précité.

Sur la figure 26, l'appareil destiné au refroidissement des produits de réaction comprend un récipient de forme générale cylindrique, qui est désigné dans son ensemble par la référence 91 et qui est monté avec son axe vertical, et un tube 92 (formé d'un métal convenable, par exemple d'Inconel) dans lequel les produits de réaction sont introduits et qui passe verticalement au-dessous du récipient 91, tourne vers le haut et finalement communique avec l'intérieur du récipient 91 par un orifice formé dans la paroi latérale du récipient 91 vers son extrémité supérieure.

Le récipient 91 comporte un fond conique 93 du centre duquel un tube de faible diamètre 94 conduit verticalement vers le bas et communique à son extrémité inférieure avec l'intérieur du tube 92. Le tube 94 est muni d'une soupape de contrôle 95 pour régler le débit de la matière réfractaire en particules descendant dans le tube 94. La matière réfractaire en particules peut aussi être enlevée du récipient 91 par un orifice de soutirage 96, qui est formé dans la paroi du fond conique 93 et qui est muni d'une soupape 97.

Le récipient 91 comporte une sortie centrale 98 pour les produits de réaction refroidis à l'extrémité supérieure et, juste au-dessus du point d'entrée du tube 92, il est prévu une plaque défectrice 99 inclinée vers le haut, qui a tendance à empêcher la matière réfractaire en particules d'être entraînée hors de la sortie 98 en suspension dans le courant de gaz, mais n'empêche pas l'oxyde produit finement divisé d'être entraîné à l'extérieur.

Le tube 92 est muni d'une chemise 100 dans laquelle on peut faire passer un liquide de refroidissement, de l'eau par exemple, la chemise 100 s'étendant à partir d'un point voisin de l'extrémité inférieure du tube 92 jusqu'à un point voisin de l'extrémité supérieure de la partie verticale du tube 92. A l'intérieur du récipient 91, au-dessous du point d'entrée du tube 92, il est prévu un certain nombre de tubes verticaux 101 dans lesquels on peut faire passer un liquide de refroidissement convenable, de l'eau par exemple.

Comme exemple de dimensions convenables pour l'appareil de refroidissement, en supposant qu'il soit destiné à être utilisé avec un réacteur du type

brûleur ayant un diamètre intérieur de 5 cm, le diamètre intérieur du tube 92 peut être de 5 cm, la partie horizontale inférieure du tube 92 peut avoir environ 1,50 m de longueur, et la partie verticale du tube 92 peut avoir environ 3 m de longueur. Le récipient 91 peut avoir une hauteur totale de 1,5 m et un diamètre intérieur de 30 cm, et le diamètre de la sortie 98 peut être de 5 cm. Le diamètre intérieur du tube 94 peut être de 2,5 cm.

L'appareil de refroidissement fonctionne de la manière suivante. Une certaine quantité d'une matière réfractaire inerte en particules, matière qui est de préférence la même que celle utilisée pour empêcher ou réduire le dépôt de l'oxyde produit sur les surfaces du réacteur, est d'abord introduite dans le récipient 91, et on fait passer de l'eau de refroidissement dans la chemise 100 et les tubes 101. Le courant de gaz provenant du réacteur, contenant à la fois l'oxyde produit et la matière réfractaire inerte en particules en suspension, est introduit à l'extrémité inférieure du tube 92, et on règle la soupape de contrôle 95 de façon à permettre à la matière en particules provenant de la partie inférieure du récipient 91 de descendre dans le tube 94 et dans le tube 92 à une vitesse convenable pour réaliser un refroidissement satisfaisant des produits de réaction. La matière en particules provenant du récipient 91 est entraînée dans le courant de gaz dans le tube 92 et est ainsi ramenée à la partie supérieure du récipient 91. La réduction de la vitesse du gaz qui se produit quand le gaz entre dans le récipient 91 a pour effet que la matière réfractaire en particules quitte l'état de suspension et tombe dans la partie inférieure du récipient où elle est refroidie par les tubes 101. Ainsi, le récipient 91 joue le rôle de couloir de sédimentation pour la matière réfractaire en particules. La chemise de refroidissement 100 empêche le tube 92 d'être attaqué par le chlore produit et empêche le dépôt de l'oxyde produit sur la surface intérieure du tube.

De temps à autre, la matière réfractaire en particules est soutirée du récipient par l'orifice 96 au moyen de la soupape 97 et cette matière est recyclée dans le réacteur.

Les corps en réaction sont avantageusement préchauffés à un degré tel que, s'ils devaient être mélangés sans qu'une réaction se produise, la température du mélange des corps en réaction serait comprise entre 850 et 1 100 °C (de préférence entre 950 et 1 050 °C) quand le chlorure est le tétrachlorure de titane. Le degré optimal de chauffage préalable dépend en partie des quantités et des températures des autres gaz, par exemple le gaz porteur pour la matière réfractaire inerte en particules et le gaz inerte formant barrière, introduits dans la chambre de réaction, l'introduction de quantités notables de gaz froids rendant souhaitable un plus haut degré de chauffage préalable des corps en réaction. Il est

en général comme de préchauffer le gaz oxydant davantage que le chlorure, mais, quand le gaz oxydant est de l'oxygène pratiquement pur, il peut être préférable de préchauffer le tétrachlorure de titane davantage que le gaz oxydant. Le gaz oxydant peut être préchauffé directement en incorporant avec lui un produit de combustion gazeux chaud obtenu en brûlant un gaz combustible, l'oxyde de carbone par exemple, mais chacun des corps en réaction, en particulier le chlorure, est avantageusement préchauffé indirectement, c'est-à-dire en faisant passer le corps en réaction dans un tube chauffé ou un autre moyen d'échange de chaleur. Si on le désire, le gaz oxydant peut être préchauffé à la fois directement et indirectement. Les corps en réaction peuvent aussi être préchauffés au moyen de dispositifs de chauffage à galets.

Le gaz oxydant comprend avantageusement de l'oxygène moléculaire et il peut consister en oxygène pratiquement pur ou en mélange avec un gaz ou des gaz inertes, par exemple de l'air ou de l'air enrichi en oxygène ou de l'ozone.

Le choix du gaz oxydant dépend surtout du chlorure et, quand la réaction est conduite dans un réacteur du type brûleur, des dimensions intérieures de la chambre de réaction dans une direction transversale par rapport à l'axe longitudinal de la chambre de réaction. D'autres facteurs qui interviennent sont le degré de préchauffage des corps en réaction et la température à laquelle est refroidie la surface intérieure de la partie métallique de la chambre de réaction. La proportion d'oxygène dans le gaz oxydant est l'un des facteurs déterminant la température maximale atteinte par le mélange gazeux dans la zone de réaction et la distribution des températures le long de la zone de réaction. Une augmentation de la proportion d'oxygène a tendance à avoir pour résultat une élévation de la température maximale et une chute moins rapide de la température le long de la zone de réaction. Quand on utilise comme chlorure le tétrachlorure de titane et que les dimensions intérieures de la chambre de réaction dans une direction transversale par rapport à son axe longitudinal sont faibles, par exemple quand la chambre de réaction est cylindrique et a un diamètre intérieur de 10 cm ou moins, il existe un risque que la réaction soit prématurément arrêtée si le gaz oxydant est l'air, et il est alors nécessaire d'utiliser un gaz oxydant contenant une plus forte proportion d'oxygène, par exemple de l'air enrichi en oxygène ou de l'oxygène pratiquement pur. Le risque d'un arrêt prématuré de la réaction est plus grand quand la température à laquelle on refroidit la surface intérieure de la partie métallique de la chambre de réaction est plus basse, mais ce facteur est habituellement moins important que les dimensions intérieures de la chambre de réaction, car, ainsi qu'on l'explique ici, l'intervalle de températures admissible

pour la surface intérieure refroidie de la partie métallique est relativement étroit. Le risque d'arrêt prématuré peut être réduit en augmentant le degré de chauffage préalable des corps en réaction, mais l'utilisation de très hauts degrés de chauffage préalable conduit à des difficultés techniques.

Le débit d'introduction du gaz oxydant dans la chambre de réaction peut être compris entre $\pm 10\%$ par rapport à celui nécessaire pour réagir stoechiométriquement avec le chlorure, et avantageusement entre $\pm 5\%$, et il est de préférence égal au débit nécessaire pour réagir d'une façon stoechiométrique avec le chlorure. Dans ce débit, on doit tenir compte à la fois du gaz oxydant préchauffé et du gaz oxydant éventuellement introduit dans la chambre de réaction comme gaz porteur pour la matière réfractaire inerte en particules.

Avantageusement, on introduit dans la zone d'oxydation une quantité de vapeur d'eau comprise entre 0,05 et 10 % (de préférence entre 0,1 et 3 %) en volume du volume total de gaz introduit dans la zone d'oxydation (le terme gaz étant utilisé ici comme englobant les vapeurs). La vapeur d'eau est de préférence introduite dans la zone d'oxydation en mélange avec le gaz oxydant. Quand le gaz oxydant est l'oxygène contenu dans l'air atmosphérique, il peut se faire que l'air contienne une quantité suffisante d'humidité pour qu'il ne soit pas nécessaire d'en ajouter. Si l'air est lavé afin d'éliminer les impuretés gazeuses, ceci peut être effectué de façon à laisser inaltérée la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air ou à augmenter la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air. Quand la matière réfractaire inerte en particules est introduite en suspension dans un gaz porteur, de l'humidité peut être introduite en suspension dans le gaz porteur, mais ceci n'est en général pas avantageux, à moins que l'agencement soit tel que le gaz porteur ne vienne pas en contact avec le chlorure avant que le chlorure ne se mélange au gaz oxydant.

Divers agents de conditionnement et autres peuvent être introduits dans la zone d'oxydation. Ainsi, par exemple, quand on utilise comme chlorure le tétrachlorure de titane et que l'oxyde produit est le bioxyde de titane, de l'oxyde d'aluminium peut être formé dans le réacteur et incorporé dans le bioxyde de titane produit pour aider à la formation de rutile, pour améliorer d'autres propriétés de pigmentation (par exemple contre le jaunissement dans les finissages au four) et pour rendre le pigment neutre en réaction après élimination convenable des chlorures (par exemple par dégazage à une température de 600 °C), la quantité d'oxyde d'aluminium étant comprise entre 0,5 % et 10 %, avantageusement entre 0,5 % et 4 %, et de préférence entre 1 % et 2,5 % en poids par rapport au bioxyde de titane produit. Quand on utilise un réacteur du type brûleur, l'oxyde d'aluminium peut être formé en

incorporant de la valeur de chlorure d'aluminium avec la vapeur de tétrachlorure de titane. L'oxyde d'aluminium peut aussi être formé en incorporant de l'aluminium métallique en poudre avec la matière réfractaire inerte en particules ou en introduisant de l'aluminium métallique en poudre en suspension dans la vapeur de tétrachlorure de titane. Quand on utilise un réacteur à lit fluidisé, l'oxyde d'aluminium peut être formé en introduisant du chlorure d'aluminium soit dans le lit (de préférence en suspension dans le tétrachlorure de titane) soit dans le réacteur au-dessus du lit fluidisé comme décrit dans l'addition n° 78.269 du 19 août 1960 au brevet français n° 1.260.349 du 16 juin 1960 qui décrit un procédé de production de bioxyde de titane contenant de l'alumine selon lequel de la vapeur de tétrachlorure de titane et un excès d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène sont introduits dans un lit de particules d'une matière réfractaire pratiquement exempte d'oxyde d'aluminium, lequel lit est maintenu à l'état fluidisé à une température comprise entre 750 °C et 1 500 °C, pour oxyder le tétrachlorure de titane en bioxyde de titane dont une partie est retenue dans le lit et le reste est entraîné dans le courant de gaz quittant le lit, et en incorporant de l'oxyde d'aluminium dans le bioxyde de titane entraîné en incorporant la vapeur de chlorure d'aluminium dans le courant de gaz une fois qu'il a quitté le lit et avant qu'il ne soit refroidi à une température plus basse que 600 °C, la quantité d'oxygène, ou de gaz contenant de l'oxygène, dans le courant de gaz étant au moins suffisante pour transformer le chlorure d'aluminium en oxyde d'aluminium et le débit d'introduction du chlorure d'aluminium étant compris entre 0,5 et 5,0 % en poids, calculé sous forme d'oxyde d'aluminium, par rapport au débit de production du bioxyde de titane entraîné.

Également, quand on utilise comme chlorure le tétrachlorure de titane et que le produit est le bioxyde de titane, du tétrachlorure de silicium peut être introduit dans la zone d'oxydation pour contrôler la grosseur des particules du bioxyde de titane produit, la quantité de tétrachlorure de silicium (calculée sous forme de SiO_2) étant comprise entre 0,05 % et 1,0 % de préférence entre 0,1 % et 0,5 % en poids par rapport au bioxyde de titane produit. On peut aussi introduire dans la zone d'oxydation des oxychlorures de titane, des oxydes finement divisés (par exemple de l'oxyde d'aluminium et de l'oxyde de silicium), des composés organiques (par exemple des hydrocarbures) et des esters titaniques, qui agissent comme germes ou fournissent une matière pour la production de germes.

En plus du mode de mise en œuvre du procédé dans lequel l'oxyde produit est du bioxyde de titane pigmentaire et le chlorure du tétrachlorure de titane, d'autres modes de mise en œuvre im-

portants du procédé sont celui dans lesquels l'oxyde produit est de l'oxyde ferrique et le chlorure du chlorure ferrique et celui dans lequel l'oxyde produit est de la silice et le chlorure du tétrachlorure de silicium. Quand l'oxyde produit est de l'oxyde ferrique, un réacteur à lit fluidisé est avantageusement utilisé et les conditions dans le lit fluidisé sont telles qu'au moins la plus grande partie du produit se trouve sous forme d'un dépôt sur les particules constituant le lit fluidisé, lesquelles particules sont de préférence des particules d'oxyde ferrique.

Les exemples suivants illustrent l'invention :

Exemple 1. — On produit du bioxyde de titane par oxydation en phase vapeur de tétrachlorure de titane dans un lit fluidisé de particules inertes en utilisant le réacteur représenté sur la figure 1. Le réacteur a les dimensions appropriées indiquées ci-dessus.

La matière du lit fluidisé est formée de particules dures sphériques de bioxyde de titane de 370 à 700 microns, la grosseur moyenne des particules étant de 500 microns. Ces particules ont été soutirées d'un lit fluidisé de telles particules dans lequel on oxyde du tétrachlorure de titane pour former du bioxyde de titane. La hauteur statique du lit est de 30,5 cm.

Le lit est fluidisé en faisant passer de l'air à 950 °C de bas en haut à travers la plaque poreuse 2 à raison de 21,2 m^3 par heure (mesurés à température et pression normales). On introduit un allumeur à gaz dans le lit fluidisé par le sommet du réacteur et, quand la température du lit atteint 900 °C, on enlève l'allumeur et on porte le débit d'alimentation en air préchauffé à 42,5 m^3 par/heure (à température et pression normales). En même temps, de la vapeur de tétrachlorure de titane qui a été préchauffée à une température de 950 °C est introduite par les tubes d'entrée 4 à raison de 68,0 kg par heure. La vapeur de tétrachlorure de titane contient une quantité de vapeur de chlorure d'aluminium égale à 1,5 % en poids calculée sous forme de Al_2O_3 et basée sur le poids de tétrachlorure de titane calculé sous forme de TiO_2 .

Des particules sphériques dures de bioxyde de titane, qui ont été soutirées d'un lit fluidisé de telles particules dans lequel du tétrachlorure de titane est oxydé pour former du bioxyde de titane et ayant des grosseurs comprises entre 370 et 700 microns sont introduites dans le réacteur à raison de 45,4 kg à l'heure en suspension dans le tétrachlorure de titane et servent à empêcher l'obstruction des entrées destinées au tétrachlorure de titane par le dépôt du bioxyde de titane produit. La vitesse de ces particules dans le tube d'entrée 4 est de 28,7 m par seconde. L'action du tube de trop-plein 5 maintient une hauteur constante de lit de 203 cm pendant l'opération.

Le bioxyde de titane finement divisé produit sort du réacteur en suspension dans le courant de gaz à raison de 17,2 kg par heure et passe ensuite dans une tour de refroidissement où il est refroidi à une température plus basse que 600 °C au moyen d'un courant de sable froid. Le bioxyde de titane est ensuite séparé du sable et du courant de gaz au moyen d'un système classique de cyclones et de filtres à sacs.

On fait ensuite passer le bioxyde de titane dans un four rotatif où sa température est portée à 650 °C et maintenue à cette valeur pendant deux heures pour chasser les gaz absorbés, par exemple HCl et Cl₂, et pour décomposer les oxychlorures de titane qui peuvent être présents.

Le produit résultant a une grosseur moyenne de particules de 0,3 micron, un pouvoir de coloration de 1 650 (échelle de Reynold) et il est complètement à l'état de rutile.

Exemple 2. — On produit du bioxyde de titane par une réaction en phase vapeur entre un gaz oxydant préchauffé et de la vapeur de tétrachlorure de titane préchauffée en utilisant le réacteur représenté sur la figure 9. Le réacteur est construit entièrement en silice et il a les dimensions appropriées indiquées ci-dessus.

La vapeur de tétrachlorure de titane est préchauffée à une température de 950 °C et elle est introduite dans la chambre de réaction 17 par le tube d'entrée 21 à raison de 1 995 kg par heure. Un gaz formant barrière sous forme de chlore à la température ambiante est introduit dans la région entre les tubes 21 et 22 à raison de 28,3 m³ par heure (mesurés à température et pression normales).

De l'air humide (saturé à une température de 21 °C environ) est préchauffé à une température de 950 °C et introduit dans la chambre de réaction 17 par le tube 19 à raison de 1 230 m³ par heure. Ainsi, la quantité de vapeur d'eau introduite dans la zone d'oxydation est de 2,3 % en volume par rapport au volume total de gaz introduit dans la zone d'oxydation. Du sable de silice froid ayant une grosseur de particules comprise entre 700 et 1 800 microns est introduit par le tube 20 à raison de 227 kg par heure, le débit étant contrôlé au moyen d'un dispositif d'alimentation à vibrations.

On fait passer dans la chemise de refroidissement 18 un mélange fondu comprenant 40 % de nitrite de sodium, 7 % de nitrate de sodium et 53 % de nitrate de potassium, en poids, et ayant un point de fusion de 142,2 °C, et de cette manière on maintient la surface extérieure de la chambre de réaction 17 à une température comprise entre 260 et 270 °C, donnant pour la surface intérieure une température estimée d'environ 600 °C (l'épaisseur de la paroi de la chambre de réaction 17 étant de 1,9 cm).

A sa sortie du réacteur, le bioxyde de titane produit est refroidi, recueilli et dégagé comme décrit

à l'exemple 1. Le produit final a une grosseur moyenne des particules de 0,25 micron et un pouvoir de coloration de 1 550 (échelle de Reynold).

Exemple 3. — On produit du bioxyde de titane par une réaction en phase vapeur entre un gaz oxydant préchauffé et de la vapeur de tétrachlorure de titane préchauffée en utilisant le réacteur représenté sur la figure 7 modifié comme indiqué sur la figure 8. Le réacteur est construit entièrement en silice et a les dimensions appropriées indiquées ci-dessus.

La vapeur de tétrachlorure de titane, qui a été préchauffée à une température de 950 °C, est introduite dans la chambre de réaction 9 par le tube 13, le collecteur 12 et les orifices 16 à raison de 3 630 kg par heure. La vapeur de tétrachlorure de titane contient une quantité de vapeur de chlorure d'aluminium calculée sous forme de Al₂O₃/égale à 1 % en poids par rapport au tétrachlorure de titane calculé sous forme de TiO₂.

On fait passer de l'air atmosphérique à travers un laveur à liquide de façon à éliminer les impuretés gazeuses et solides et on le préchauffe ensuite à une température de 950 °C, puis on l'introduit dans la chambre de réaction 9 par les tubes d'entrée opposés 14 à raison de 2 265 m³ par heure (mesurés à température et pression normales). L'air contient environ 0,01 kg de vapeur d'eau par kg d'air sec. Ainsi, la quantité de vapeur d'eau introduite dans la zone d'oxydation est de 1,3 % en volume par rapport à la quantité totale de gaz introduite dans la zone d'oxydation.

Du sable de silice froid ayant une granulométrie de 430 à 1 800 microns est injecté dans le réacteur par le tube 15 au moyen d'air comprimé sous une pression relative de 4,22 kg/cm². Le débit d'alimentation en sable est de 227 kg par heure et le débit d'alimentation en air comprimé est de 113 m³ par heure (mesuré à température et pression normales). On fait passer dans la chemise 10 un mélange fondu comprenant 40 % de nitrite de sodium, 7 % de nitrate de sodium et 53 % de nitrate de potassium en poids, et ayant un point de fusion de 142,2 °C, et ceci suffit à maintenir la surface extérieure de la chambre de réaction à une température de 270 °C, correspondant à une température estimée de 600 °C pour la surface intérieure.

Le bioxyde de titane produit, obtenu à raison de 1 500 kg par heure, est traité comme décrit à l'exemple 1 et le produit final a un pouvoir de coloration de 1 600 (échelle de Reynold) et une grosseur moyenne de particules de 0,27 micron et il est complètement sous forme de rutile.

Exemple 4. — On produit du bioxyde de titane par une réaction en phase vapeur entre un gaz oxydant préchauffé et de la vapeur de tétrachlorure de titane préchauffée en utilisant le réacteur repré-

senté sur les figures 11 et 12, qui a les dimensions appropriées indiquées ci-dessus.

De la vapeur de tétrachlorure de titane et de l'oxygène humide sont préchauffés à une température de 850 °C et introduits ensuite dans la chambre de réaction 29 par les tubes d'entrée 30 et 31, respectivement, à raison de 1 000 kg par heure et 5 900 kg par heure, respectivement.

Des particules de sable de silice ayant des grosseurs comprises entre 800 et 1 800 microns sont injectées dans la chambre de réaction 29 par les tubes 32 au moyen d'air comprimé sous une pression relative de 4,22 kg/cm². Le débit d'alimentation en sable est de 318 kg par heure et le débit d'alimentation en air comprimé est de 113 m³ par heure (mesuré à température et pression normales).

La température dans la chambre de réaction 29 à une petite distance en aval des tubes d'entrée 30 et 31 des corps en réaction est estimée à 1 300 °C et le temps de séjour dans la chambre de réaction 29 est d'environ 0,1 seconde.

Le bioxyde de titane produit, qui est obtenu à un débit proche du rendement maximum théorique de 2 450 4k par heure ou 64 tonnes par jour, est refroidi à une température inférieure à 600 °C en sortant du réacteur. Une fois que le bioxyde de titane a été séparé du sable en utilisant des chambres de sédimentation, on l'examine et on constate que la grosseur moyenne des particules est comprise entre 0,2 et 0,3 micron. Le pouvoir de coloration est de 1 400 et la teneur en rutil de 70 %. On poursuit l'opération pendant une période dépassant 200 heures sans obstruction des entrées des corps en réaction.

Exemple 5. — On produit du bioxyde de titane par une réaction en phase vapeur entre un gaz oxydant préchauffé et de la vapeur de tétrachlorure de titane préchauffée en utilisant le réacteur représenté sur la figure 7, mais avec le tube 15 remplacé par le tube 87 représenté sur la figure 25. Le réacteur est construit entièrement en silice.

Sur la figure 7, le diamètre intérieur de la chambre de réaction 9 est de 5,1 cm, la longueur de la chambre de réaction 9 est d'environ 2,45 m; le diamètre intérieur des tubes d'alimentation 13 et 14 est de 1,9 cm, les axes des tubes d'alimentation 14 sont situés à 7,6 cm de la paroi terminale amont de la chambre de réaction. Le collecteur d'alimentation 12 a 10,2 cm de longueur et un diamètre intérieur de 8,9 cm, et il existe six fentes 11, ayant chacune 5,7 cm de longueur et 0,21 cm de largeur. Le diamètre intérieur de la partie principale 89 du tube 87 est de 1,27 cm et le diamètre intérieur de la partie terminale 88 est de 0,63 cm.

Les produits de réaction sont refroidis en utilisant l'appareil représenté sur la figure 26 et ayant les dimensions appropriées indiquées précédemment.

On vaporise du tétrachlorure de titane liquide

dans une chaudière en acier inoxydable et on chauffe la vapeur résultante à une température de 1 020 °C en la faisant passer dans un préchauffeur qui consiste en tubes de silice chauffés extérieurement au moyen de gaz de ville. La vapeur de tétrachlorure de titane préchauffée, qui contient 12 % de chlorure d'aluminium (calculé sous forme de Al₂O₃) par rapport au poids du tétrachlorure de titane (calculé sous forme de TiO₂) est introduit par le tube d'alimentation 13 dans le collecteur 12 à raison de 136 kg par heure. La vitesse de la vapeur de tétrachlorure de titane quand elle passe par les fentes 11 juste avant son entrée dans la chambre de réaction 9 est estimée à environ 29 m par seconde.

De l'oxygène est préchauffé à une température de 1 000 °C dans un préchauffeur qui consiste en tubes de silice chauffés extérieurement au moyen de gaz de ville et il est introduit dans la chambre de réaction 9 par les tubes d'alimentation opposés 14 à raison de 13,3 m³ par heure (mesurés à température et pression normales). L'oxygène contient 2,75 % en volume de vapeur d'eau par rapport au volume total de gaz introduit dans la chambre de réaction 9.

Du sable de silice consistant en particules ayant des grosseurs comprises entre 400 et 1 800 microns est introduit dans la chambre de réaction 9 par le tube 87 au moyen d'oxygène comprimé. La pression relative de cet oxygène est de 4,22 kg/cm² et il est introduit par le tube 87 à un débit de 4,5 m³/heure (mesuré à température et pression normales). Le débit d'alimentation en sable, qui est réglé par un dispositif d'alimentation à vibrations, est de 45,4 kg/heure, de sorte que la concentration du sable dans l'oxygène porteur est de 0,1 kg de sable par litre (mesuré à température et pression normales) de l'oxygène porteur. La température du mélange de sable et d'oxygène porteur juste avant son introduction dans la chambre de réaction 9 est de 300 °C et on estime que la vitesse du mélange à ce point est d'environ 86,3 m par seconde.

Un mélange de sels fondus comprenant 40 % de nitrite de sodium, 7 % de nitrate de sodium et 53 % de nitrate de potassium, en poids, et ayant un point de fusion de 142,2 °C circule continuellement dans la chemise 10 et dans un échangeur de chaleur dans lequel le mélange de sels est refroidi. De cette manière, la température de la surface intérieure de la paroi de la chambre de réaction 9 est maintenue, sur la longueur de la chemise 10, à une valeur estimée à 650 °C.

Les gaz sortant de la chambre de réaction 9 contiennent à la fois le sable de silice et le bioxyde de titane produit en suspension et ils sont introduits dans l'extrémité inférieure du tube 92 (qui est construit en Inconel) de l'appareil de refroidissement représenté sur la figure 26, le tube 92 étant refroidi au moyen d'eau passant dans la chemise

de refroidissement 100. La température des produits de réaction quand ils entrent dans le tube 92 est de 1 000 °C et leur vitesse à ce point est estimée à environ 22 m/seconde.

Le récipient 91 contient du sable de silice, qui est le même que celui introduit dans la chambre de réaction 9 par le tube 87, et la soupape de réglage 95 est réglée de façon que ce sable descende dans le tube 94 à raison de 1 247 kg/heure. Les tubes 101 enlèvent de la chaleur au sable se trouvant dans le récipient 91 et le sable provenant du récipient entre dans le tube 94 à une température de 35 °C. De temps à autre, on soutire du sable par le point de soutirage 96 en ouvrant la soupape 97 en compensation du sable entraîné dans le tube 92 à partir du réacteur. Le sable soutiré de cette manière est recyclé pour introduction dans la chambre de réaction 9 par le tube 87.

Après avoir quitté le récipient 91 par la sortie 98, le courant de gaz contenant en suspension le bioxyde de titane produit est passé dans un système de séparation classique comprenant des cyclones et des filtres à sacs afin de séparer le bioxyde de titane produit des gaz.

Le bioxyde de titane produit est traité comme décrit à l'exemple 1, et le produit final a un pouvoir colorant de 1 600 (échelle de Reynold), une grosseur moyenne de particules de 0,32 micron et il est complètement sous forme de rutil.

RÉSUMÉ

L'invention comprend notamment :

1° Un procédé de production d'oxyde de titane, de zirconium, de fer, d'aluminium ou de silicium par réaction d'un chlorure de l'élément avec un gaz oxydant en phase vapeur, qui consiste à préchauffer le chlorure et le gaz oxydant à un degré tel que s'ils étaient mélangés sans qu'une réaction se produise, la température du mélange résultant serait d'au moins 700 °C, à introduire la vapeur de chlorure préchauffée et le gaz oxydant préchauffé dans une chambre de réaction par des entrées distinctes de façon à produire un courant turbulent de gaz intimement mélangés dans lequel l'oxyde se forme à l'état finement divisé, à introduire dans la chambre de réaction une matière réfractaire inerte en particules, de façon que cette matière en particules vienne frapper les surfaces du réacteur immédiatement voisines des entrées de gaz et accessibles aux deux corps en réaction, afin d'empêcher ou de réduire notablement le dépôt d'oxyde produit sur ces surfaces, la matière en particules étant au moins en grande partie entraînée hors de la chambre de réaction en suspension dans le courant de gaz turbulent, et à séparer ensuite la matière en particules de l'oxyde produit.

2° Des modes de mise en œuvre de ce procédé présentant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. L'oxyde produit est le bioxyde de titane pigmentaire et le chlorure utilisé est le tétrachlorure de titane;

b. La réaction est conduite dans un réacteur du type à lit fluidisé;

c. La réaction est conduite dans un réacteur du type à brûleur;

d. Les corps en réaction sont introduits dans le réacteur par des entrées parallèles et le débit du mélange gazeux dans la zone d'oxydation correspond à un nombre Reynold d'au moins 50 000;

e. La matière réfractaire inerte en particules consiste en particules de zircon, ou particules d'alumine, ou particules de bioxyde de titane qui ont été enlevées d'un lit fluidisé de particules de bioxyde de titane utilisé dans un processus de production de bioxyde de titane par oxydation en phase vapeur de tétrachlorure de titane dans le lit;

f. La matière réfractaire inerte en particules est du sable de silice;

g. Pratiquement toutes les particules de la matière réfractaire inerte en particules ont des grosseurs d'au moins 180 microns;

h. Pratiquement toutes les particules de la matière réfractaire inerte en particules ont des grosseurs comprises entre 500 et 2 000 microns;

i. La matière réfractaire inerte en particules est introduite dans la chambre de réaction à une vitesse d'au moins 30,5 m/seconde;

j. La matière réfractaire inerte en particules est introduite dans la chambre de réaction à une température sensiblement plus basse que les températures auxquelles le gaz oxydant préchauffé et le chlorure préchauffé sont introduits dans la chambre de réaction;

k. La matière réfractaire inerte en particules est introduite dans la chambre de réaction en suspension dans l'un des corps en réaction préchauffés ou dans les deux;

l. La matière réfractaire inerte en particules est introduite dans la chambre de réaction en suspension dans le gaz oxydant préchauffé;

m. Au moins une partie de la matière réfractaire inerte en particules est introduite dans la chambre de réaction en suspension dans un courant ou des courants de gaz porteur sous forme de courants d'entrée distincts des courants d'entrée des corps en réaction préchauffés;

n. Le gaz porteur est dirigé de façon qu'il oblige la matière réfractaire inerte en particules à venir frapper directement la surface ou les surfaces du réacteur qui sont immédiatement voisines des entrées de gaz et accessibles aux deux corps en réaction;

o. Le gaz porteur est un gaz inerte;

p. Le gaz porteur est le chlore ou l'azote;

q. Le gaz porteur est un gaz oxydant qui n'a pas été préchauffé comme spécifié ici;

r. Le gaz porteur est introduit dans la chambre de réaction à une température ne dépassant pas 150 °C;

s. Le chlorure est introduit dans le lit fluidisé par un ou plusieurs conduits d'entrée de gaz conduisant à des orifices d'entrée formés dans la surface intérieure des parois latérales du réacteur, et un courant de gaz porteur contenant la matière réfractaire en particules en suspension est introduit dans le ou dans chaque conduit d'entrée de gaz à une courte distance de l'orifice d'entrée, le courant étant formé et/ou dirigé de façon à venir frapper la paroi du conduit sur la totalité de la partie terminale de ce conduit;

t. Le ou chaque courant de gaz porteur est introduit par une buse montée coaxialement à l'intérieur d'un conduit d'entrée pour le chlorure et à une distance telle de l'extrémité ouverte du conduit que le jet conique de matière réfractaire en particules en suspension sortant de la buse vienne frapper directement la paroi de la partie terminale du conduit;

u. Chaque courant de gaz porteur est introduit dans un conduit d'entrée pour le chlorure dans une direction tangentielle et soit perpendiculairement à l'axe du conduit soit dans une direction telle que le courant ait une composante de mouvement dans la direction d'écoulement du chlorure le long du conduit;

v. La chambre de réaction a une forme générale cylindrique, l'un des corps en réaction est introduit dans la chambre de réaction par un ou plusieurs orifices d'entrée dans la paroi latérale de la chambre de réaction, l'autre corps en réaction est introduit dans la chambre de réaction à un point situé en amont de cet orifice ou de ces orifices d'entrée, et le gaz porteur est introduit dans la chambre de réaction par une buse disposée coaxialement dans la chambre et en amont de l'orifice ou des orifices d'entrée dans la paroi latérale de la chambre de façon que le jet conique de matière réfractaire en particules en suspension sortant de la buse vienne frapper directement les surfaces du réacteur voisines de l'entrée ou des entrées dans la paroi latérale du réacteur;

w. Le chlorure est introduit dans la chambre de réaction par l'orifice ou les orifices d'entrée dans la paroi latérale du réacteur et le gaz oxydant est introduit dans la chambre de réaction à un point situé en amont de cet orifice ou de ces orifices d'entrée;

x. Le chlorure et le gaz oxydant sont introduits dans la chambre de réaction par des entrées qui sont coaxiales entre elles, le gaz porteur est introduit par une entrée située à l'intérieur du conduit intérieur d'entrée et disposée de façon à diriger un jet conique de matière réfractaire en particules en suspension sur la surface intérieure de la partie terminale du conduit intérieur d'entrée;

y. Le chlorure est introduit dans la chambre de réaction par l'entrée se trouvant complètement à l'intérieur et le gaz oxydant est introduit par l'entrée entourant la précédente, et de plus la matière réfractaire en particules est introduite dans la chambre de réaction en suspension dans le gaz oxydant et obligée ainsi de venir frapper la surface extérieure de la partie terminale du conduit d'entrée du chlorure;

z. Le gaz porteur est introduit par une entrée annulaire entourant une entrée pour le chlorure ou pour le gaz oxydant et agencée de façon à diriger un courant convergent de particules en suspension sur les surfaces du réacteur entourant immédiatement cette entrée du chlorure ou du gaz oxydant;

aa. Le gaz porteur contenant la matière réfractaire inerte en particules en suspension est introduit par une entrée située à l'intérieur d'un conduit d'entrée pour corps en réaction et agencée de façon à diriger un jet conique de matière réfractaire en particules en suspension sur la surface intérieure de la partie terminale du conduit d'entrée pour corps en réaction, et une quantité supplémentaire de gaz porteur contenant en suspension la matière réfractaire en particules est introduite par une entrée annulaire entourant l'entrée pour corps en réaction alimentée par le conduit précité et agencée de façon à diriger un courant convergent de particules en suspension sur les surfaces du réacteur entourant immédiatement cette entrée;

ab. Le chlorure et le gaz oxydant sont introduits dans la chambre de réaction par des entrées dont les axes sont parallèles entre eux et disposés côte à côte et le gaz porteur est introduit par une ou plusieurs entrées disposées avec leurs axes parallèles à ceux des entrées destinées aux corps en réaction et situées en amont de ces dernières;

ac. Une partie de la matière réfractaire en particules est introduite dans la chambre de réaction en suspension dans le gaz oxydant;

ad. Le gaz porteur contenant en suspension la matière réfractaire en particules est introduit dans la chambre de réaction par une buse mobile;

ae. Une quantité supplémentaire de gaz porteur est introduite dans la chambre de réaction par une entrée fixe;

af. Le gaz porteur qui est introduit dans la chambre de réaction par l'entrée fixe est introduit continuellement et le gaz porteur qui est introduit par la buse mobile est introduit d'une façon intermittente;

ag. Les surfaces du réacteur qui sont accessibles aux corps en réaction mélangés et/ou à l'oxyde produit chaud sont refroidies indirectement au moyen d'un fluide de refroidissement;

ah. Les surfaces du réacteur voisines de l'entrée du chlorure et/ou de l'entrée du gaz oxydant sont refroidies indirectement au moyen d'un fluide de refroidissement;

ai. Au moins une partie du réacteur est construite en métal et toutes les surfaces métalliques qui sont accessibles au chlorure ou au chlore produit par la réaction sont refroidies à une température supérieure au point de rosée du chlorure et ne dépassant pas la température de corrosion du métal;

aj. Le métal est du nickel, le chlorure est du tétrachlorure de titane et toutes les surfaces de nickel qui sont accessibles au tétrachlorure de titane ou au chlore produit sont refroidies indirectement à une température comprise entre 140 °C et 325 °C;

ak. La température de réaction est comprise entre 1 000 °C et 1 300 °C, au moins une partie du réacteur est formée d'une matière réfractaire non métallique et toutes les surfaces de cette matière qui sont accessibles au chlorure ou au chlore produit sont refroidies à une température plus basse que 900 °C;

al. Les surfaces de la matière réfractaire non métallique qui sont accessibles au chlorure ou au chlore produit sont refroidies à une température plus basse que 800 °C;

am. Les surfaces de la matière réfractaire non métallique qui sont accessibles au chlorure ou au chlore produit sont refroidies à une température ne dépassant pas 650 °C;

an. On utilise comme fluide de refroidissement l'eau, la vapeur d'eau ou l'huile;

ao. On utilise comme fluide de refroidissement un sel métallique fondu ou un mélange fondu de sels métalliques;

ap. On utilise comme fluide de refroidissement un mélange fondu comprenant à peu près 40 % de nitrite de sodium, 7 % de nitrate de sodium et 53 % de nitrate de potassium, en poids, et ayant un point de fusion de 141,2 °C environ;

aq. La matière réfractaire non métallique est de la silice;

ar. La chambre de réaction a une forme générale cylindrique et elle a un diamètre d'au moins 10 cm;

as. Le diamètre minimal de la chambre de réaction n'est pas inférieur à 15 cm;

at. Au moins l'une des entrées pour corps en réaction est entourée par une autre entrée pour corps en réaction ou par la paroi de la chambre de réaction et/ou séparée de cette entrée ou de cette paroi par une entrée pour gaz formant barrière par laquelle on introduit dans la chambre de réaction un gaz formant barrière qui est inerte vis-à-vis des deux corps en réaction;

au. Le gaz formant barrière est du chlore;

av. Le gaz formant barrière est de l'azote;

aw. Le gaz formant barrière est introduit dans la chambre de réaction à une température d'au moins 150 °C et la vitesse du gaz formant barrière juste avant son introduction dans la chambre de réaction est d'au moins 30,5 m/seconde;

ax. La vitesse du gaz formant barrière juste avant

son introduction dans la chambre de réaction est d'environ 91 m/seconde;

ay. Le gaz formant barrière est introduit dans la chambre de réaction à une température comprise entre 600 et 1 000 °C;

az. Le chlorure est introduit par un tube intérieur dans un courant de gaz oxydant s'écoulant dans la chambre de réaction et un gaz inerte formant barrière est introduit dans la chambre de réaction par un tube extérieur qui est coaxial au tube intérieur et qui se termine au même niveau que l'extrémité du tube intérieur;

ba. Le chlorure et le gaz oxydant sont introduits dans la chambre de réaction par des entrées intérieures et extérieures coaxiales, et le gaz formant barrière est introduit dans la chambre de réaction par une troisième entrée coaxiale entre les entrées intérieure et extérieure coaxiales destinées aux corps en réaction;

bb. Une quantité supplémentaire de gaz formant barrière est introduite dans la chambre de réaction par une quatrième entrée pour corps en réaction entourant celle des deux entrées coaxiales pour corps en réaction qui se trouve à l'extérieur;

bc. Le gaz oxydant et le chlorure sont introduits dans la chambre de réaction par des entrées qui ne sont pas situées l'une à l'intérieur de l'autre, et le gaz formant barrière est introduit dans la chambre de réaction par une entrée ou des entrées entourant l'entrée ou les entrées destinées à l'un au moins des corps en réaction;

bd. On fait s'écouler le gaz oxydant le long de la chambre de réaction et le chlorure est introduit dans le courant de gaz oxydant par une fente dans la paroi de la chambre de réaction, le chlorure entre d'abord par une fente extérieure qui est plus étroite que la fente dans la paroi de la chambre de réaction pour former un courant en nappe du chlorure, et le gaz formant barrière est introduit dans la chambre de réaction par la fente dans la paroi de la chambre de réaction de chaque côté du courant en nappe de chlorure;

be. La matière réfractaire inerte en particules reste dans le lit fluidisé et en fait partie;

bf. Les particules du lit fluidisé et les particules réfractaires inertes sont formées de la même matière;

bg. Les particules réfractaires inertes ont été obtenues par enlèvement d'un autre lit fluidisé servant à l'oxydation du chlorure;

bh. Les particules réfractaires inertes ont été obtenues en enlevant des particules du lit fluidisé et en réduisant la grosseur des particules enlevées;

bi. L'oxyde produit est séparé de la matière réfractaire inerte en particules en utilisant une chambre de sédimentation;

bj. La matière réfractaire inerte en particules est séparée de l'oxyde produit, refroidie et recyclée ensuite dans la chambre de réaction;

bk. Le temps de séjour des corps en réaction et des produits dans la zone d'oxydation est compris entre 0,02 et 10 secondes;

bl. On utilise comme gaz oxydant l'oxygène ou de l'air enrichi d'oxygène et le temps de séjour des corps en réaction et des produits dans la zone d'oxydation est d'environ 0,01 seconde;

bm. Les produits de réaction gazeux, avec l'oxyde produit en suspension, sont soumis, dans un laps de temps compris entre 0,01 et 10 secondes à partir de l'introduction du chlorure dans la zone d'oxydation, à un refroidissement à une température plus basse que 900 °C;

bn. Les produits de réaction gazeux sont refroidis à une température plus basse que 650 °C;

bo. Les produits de réaction gazeux sont refroidis à un moment compris entre 0,05 et 5 secondes à partir de l'introduction du chlorure dans la zone d'oxydation;

bp. Le refroidissement est effectué en mélangeant du gaz produit déjà refroidi avec le courant de gaz produit contenant en suspension l'oxyde produit;

bq. Le gaz produit refroidi est du chlore produit refroidi;

br. Le refroidissement est effectué en dispersant dans le courant de gaz produit une matière réfractaire inerte en particules froide, qui est ensuite séparée des produits de réaction;

bs. La matière en particules utilisée pour effectuer le refroidissement est composée de la même substance que celle utilisée pour empêcher ou réduire le dépôt de l'oxyde produit sur les surfaces du réacteur;

bt. Une partie de la matière en particules séparée est recyclée dans le réacteur pour servir à empêcher ou réduire le dépôt de l'oxyde produit sur les surfaces du réacteur;

bu. La matière réfractaire inerte en particules utilisée pour le refroidissement et la matière réfractaire inerte en particules introduite dans la chambre de réaction sont entraînées vers le haut par le courant de gaz produit jusqu'à un dispositif destiné à séparer la matière réfractaire inerte en particules du courant de gaz et à refroidir la matière réfractaire inerte en particules séparée, dont une partie est ensuite recyclée par gravité pour refroidir une quantité supplémentaire de produits de réaction et dont une partie est recyclée dans la chambre de réaction;

bv. Les corps en réaction sont préchauffés à un degré tel que, s'ils étaient mélangés sans qu'il se produise de réaction, la température du mélange des corps en réaction serait comprise entre 850 °C et 1 050 °C;

bw. Les corps en réaction sont préchauffés à un degré tel que, s'ils étaient mélangés sans qu'il se produise de réaction, la température du mélange de corps en réaction serait comprise entre 950 °C et 1 050 °C;

bx. Le gaz oxydant est de l'oxygène pratiquement pur et le chlorure est préchauffé davantage que le gaz oxydant;

by. Le gaz oxydant est préchauffé directement en y incorporant un produit de combustion gazeux chaud obtenu en brûlant un gaz combustible;

bz. Le gaz combustible est de l'oxyde de carbone;

ca. Chacun des corps en réaction est préchauffé indirectement en faisant passer le corps en réaction dans un moyen d'échange de chaleur chauffé extérieurement;

cb. Le gaz oxydant comprend de l'oxygène moléculaire;

cc. Le gaz oxydant est de l'oxygène pratiquement pur;

cd. Le gaz oxydant est de l'air ou de l'air enrichi d'oxygène;

ce. Le débit d'introduction du gaz oxydant dans la chambre de réaction est supérieur ou inférieur de moins de 10 % à celui nécessaire pour réagir d'une façon stoechiométrique avec le chlorure;

cf. Le débit d'introduction du gaz oxydant dans la chambre de réaction est supérieur ou inférieur de moins de 5 % à celui nécessaire pour réagir d'une façon stoechiométrique avec le chlorure;

cg. Le chlorure et le gaz oxydant sont introduits dans la chambre de réaction en proportions sensiblement stoechiométriques;

ch. On introduit dans la zone d'oxydation une quantité de vapeur d'eau comprise entre 0,05 et 10 % en volume du volume total de gaz introduit dans la zone d'oxydation;

ci. On introduit dans la zone d'oxydation une quantité de vapeur d'eau comprise entre 0,1 et 3 % en volume du volume total de gaz introduit dans la zone d'oxydation;

cj. La vapeur d'eau est introduite dans la zone d'oxydation en mélange avec le gaz oxydant;

ck. De l'oxyde d'aluminium est formé dans le réacteur et incorporé dans le bioxyde de titane produit, la proportion d'oxyde d'aluminium étant comprise entre 0,5 % et 10 % en poids par rapport au bioxyde de titane produit;

cl. La proportion d'oxyde d'aluminium est comprise entre 0,5 % et 4 % en poids par rapport au bioxyde de titane produit;

cm. La proportion d'oxyde d'aluminium est comprise entre 1 % et 2,5 % en poids par rapport au bioxyde de titane produit;

cn. L'oxyde d'aluminium est formé en incorporant de la vapeur de chlorure d'aluminium dans la vapeur de tétrachlorure de titane;

co. L'oxyde d'aluminium est formé en introduisant de l'aluminium métallique en poudre dans la chambre de réaction;

cp. L'aluminium métallique en poudre est introduit dans la chambre de réaction en mélange avec la matière réfractaire inerte en particules;

cq. L'aluminium métallique en poudre est introduit dans la chambre de réaction en suspension dans la vapeur de tétrachlorure de titane;

cr. L'oxyde d'aluminium est formé en introduisant de la vapeur de chlorure d'aluminium dans le réacteur au-dessus du niveau du lit et avant que le courant de gaz quittant le lit ne se soit refroidi à une température plus basse que 600 °C;

cs. On introduit du tétrachlorure de silicium dans la zone d'oxydation, la quantité de tétrachlorure de silicium (calculée sous forme de SiO_2) étant comprise entre 0,05 et 1,0 % en poids du bioxyde de titane produit;

ct. La proportion de tétrachlorure de silicium est comprise entre 0,1 % et 0,5 % en poids par rapport au bioxyde de titane produit;

cu. L'oxyde produit est de l'oxyde ferrique et on utilise comme chlorure le chlorure ferrique, et au moins une assez grande partie du produit se trouve

sous forme d'un dépôt sur les particules constituant le lit fluidisé;

cv. Les particules constituant le lit fluidisé sont composées d'oxyde ferrique;

cw. L'oxyde produit est de la silice et on utilise comme chlorure le tétrachlorure de silicium, et au moins une assez grande partie du produit se trouve sous forme de dépôt sur les particules constituant le lit fluidisé;

cx. Les particules constituant le lit fluidisé sont composées de silice.

3° Les oxydes de titane, de zirconium, de fer, d'aluminium et de silicium, obtenus par le procédé spécifié sous 1° et 2°.

Société dite :

LAPORTE TITANIUM LIMITED

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)

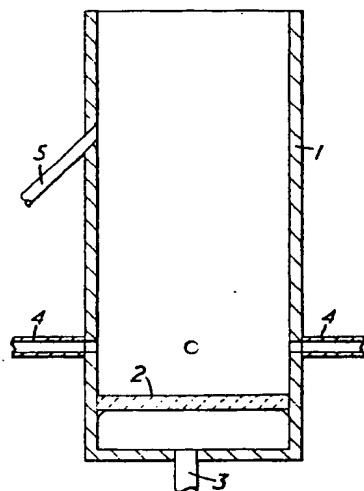


FIG. 1.

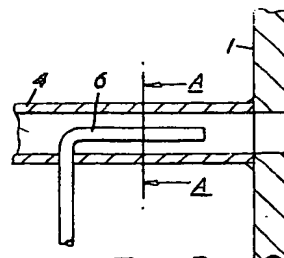


FIG. 2.

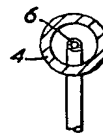


FIG. 3.

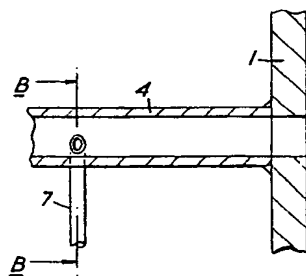


FIG. 4.



FIG. 5.

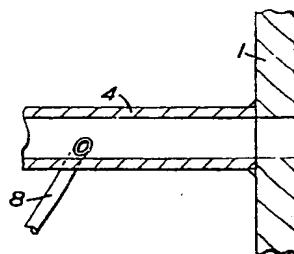


FIG. 6.

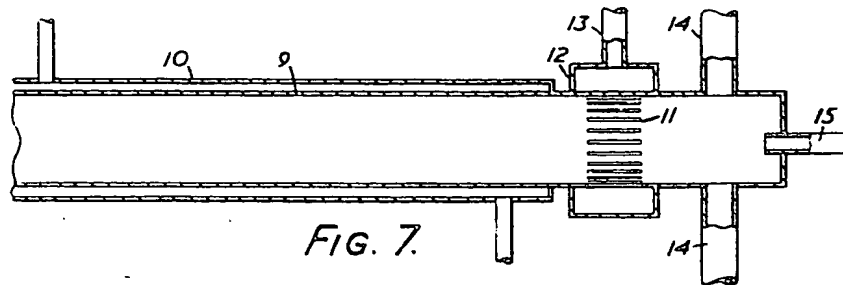


FIG. 7.

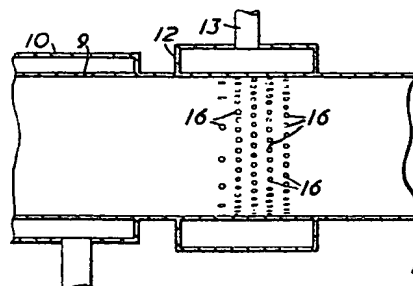


FIG. 8.

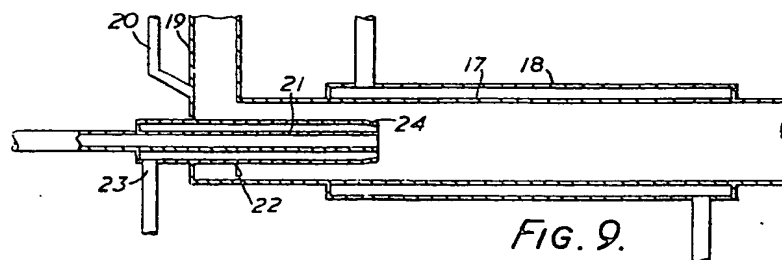


FIG. 9.

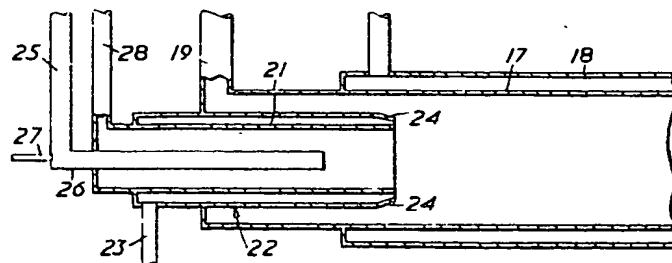
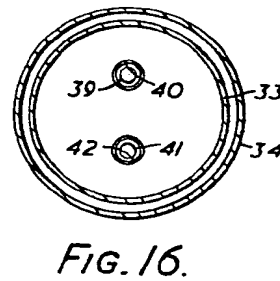
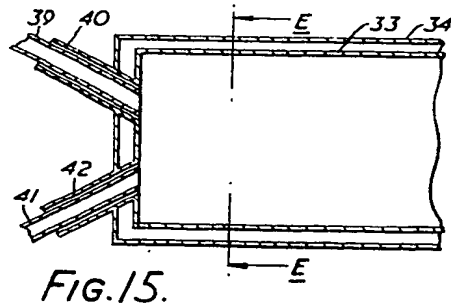
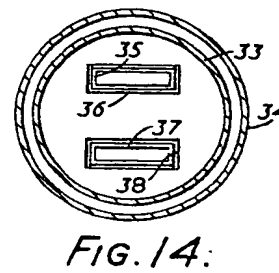
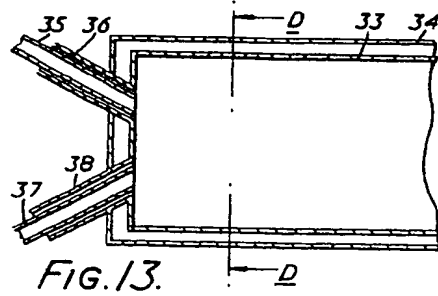
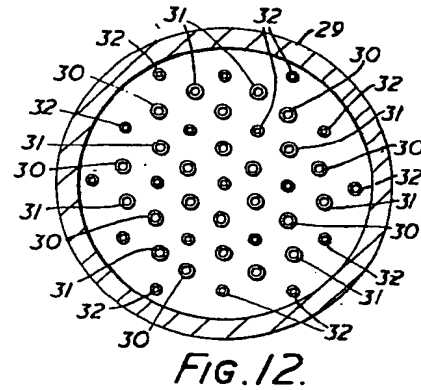
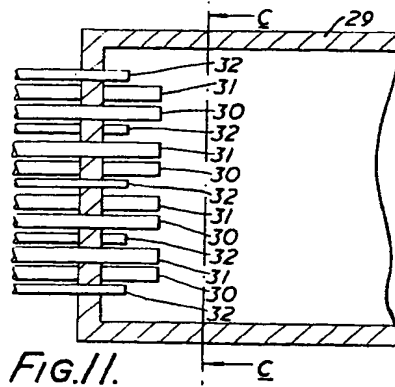
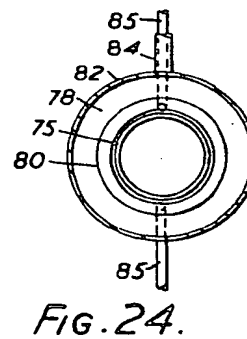
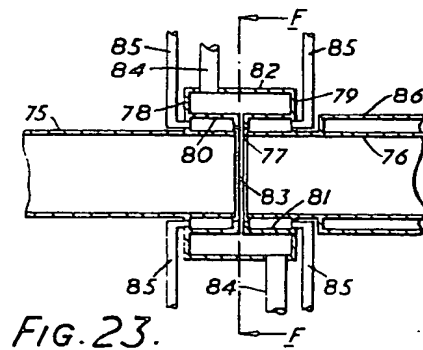
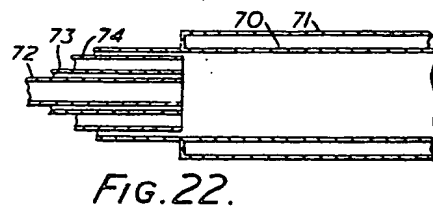
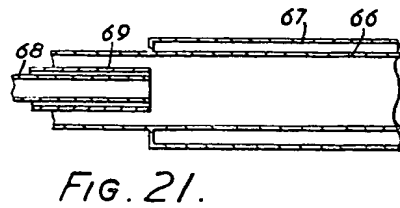
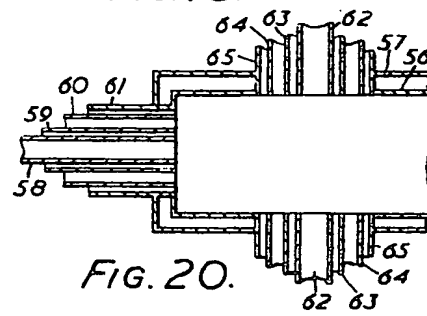
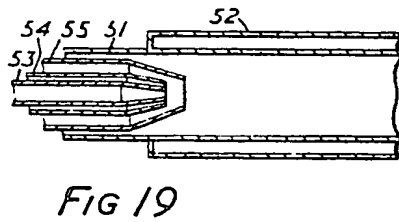
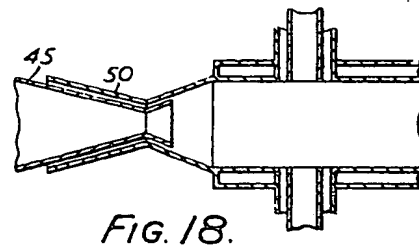
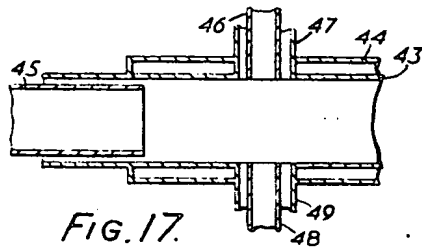


FIG. 10.





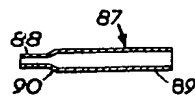


FIG. 25.

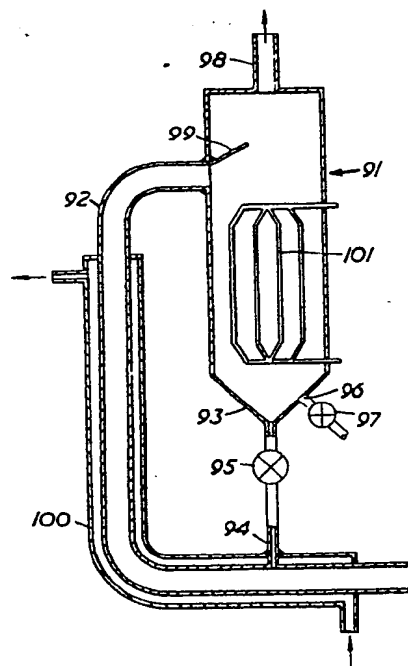


FIG. 26.

THIS PAGE BLANK (USPTO)